

M.

Maafs, mesure. Um die Entfernungen und die Ausdehnung verschiedener Körper mit einander vergleichen zu können, ist man gezwungen, über die Länge einer geraden Linie übereinzukommen und diese als Einheit anzunehmen. Die Einheit, mit der man den Rauminhalt der Körper vergleicht, wird am zweckmäfsigsten aus einem Würfel abgeleitet, dessen Wände aus Quadraten gebildet sind, deren Seite der Längeneinheit gleichkommt.

Ursprünglich sind fast alle üblichen Längeneinheiten von den gewöhnlichen Dimensionen einzelner Gliedmaafsen des menschlichen Körpers entnommen worden und ihre Gröfse hing daher von mancherlei Zufälligkeiten ab. Die Idee, sie von einer unveränderlichen Gröfse in der Körperwelt abzuleiten, lag nahe. Bird bestimmte im Jahre 1760 die Gröfse der englischen Yard mit Zugrundelegung der Länge des Secundenpendels in der Breite von London, auf den Meeresspiegel und den luftleeren Raum reducirt. Borda, Lagrange, Laplace, Monge und Condorcet in Frankreich, während der ersten Revolution beauftragt, eine Längeneinheit festzusetzen, verwarfen das Secundenpendel als von der Zeitbestimmung abhängig, und leiteten sie nach Vornahme möglichst genauer und ausgedehnter Gradmessungen von der unveränderlichen Gröfse des Erdmeridianes ab, indem sie den 40 Millionsten Theil desselben oder den 10 Millionsten Theil der Entfernung des Aequators vom Pole als Längeneinheit festsetzten. Dieselbe hat dem Namen *Meter* erhalten. Spätere genauere Messungen haben zwar ergeben, dass die Länge des Erdmeridianes damals nicht vollkommen richtig bestimmt wurde, man hat sich aber gescheut, der sehr kleinen Differenz halber abermals eine Veränderung in allen Maafsen vorzunehmen, zumal da eine absolut richtige Bestimmung dennoch nicht zu erreichen steht, wie viele Sorgfalt man auch anwenden mag. Die *Toise* von Peru, welche sechs Pariser Fufs lang ist, bildet die eigentliche Grundlage des neuen französischen Maafsystems. Die *Originaltoise* ist auf einen Eisenstab aufgetragen. 443,296 Linien derselben bei 16,25° C. abgemessen und auf einen Platinstab bei 0° übertragen, sind die gesetzliche Länge des Meters. Diese Verhältnisse sowohl in Bezug auf Temperatur wie Natur des Metalls, welches zur Anfertigung genauer Maafsstäbe verwendet werden soll, müssen richtig gewürdigt werden, wenn ungleiche Ausdehnung u. s. w. nicht Fehler, welche nur ungenau und mangelhaft zu verbessern sind, veranlassen sollen.

Um sowohl allzu grofse Zahlen, wie allzu kleine Brüche zu vermeiden, wird nicht stets die gleiche Länge als Einheit angenommen, aber die zu diesem Zwecke gewählten Unterabtheilungen und Multipla müssen in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen, damit die Reductionen möglichst leicht zu bewerkstelligen sind. In dieser Beziehung ist das französische Maafssystem das vollkommenste und vollständig consequent durchgeführt. Es bietet ausserdem noch die grofse Bequemlichkeit dar, dass die Gewichte in einfachem Verhältniss zu den Cubikmaafsen stehen (s. Art. Gewichte, Bd. III, S. 482).

Die Multipla und Unterabtheilungen des Meters sind nach dem Decimalsystem geordnet, die Multipla werden durch Vorsetzung der griechischen Zahlwörter bezeichnet; es sind:

10 Meter	=	1 Decameter,
100 "	=	1 Hectometer,
1000 "	=	1 Kilometer,
10000 "	=	1 Myriameter,
4 Kilometer	=	1 französ. Meile (<i>lieue de poste</i>) = 12745 preufs. Fufs.

Die Unterabtheilungen des Meters werden durch Vorsetzung der lateinischen Zahlwörter bezeichnet:

$\frac{1}{10}$ Meter	=	1 Decimeter,
$\frac{1}{100}$ "	=	1 Centimeter (1 ^{cm}),
$\frac{1}{1000}$ "	=	1 Millimeter (1 ^{mm}).

Das französische Längenmaafs ist in Belgien, den Niederlanden und der Lombardei unverändert eingeführt. Der in Baden und der Schweiz gesetzlich gültige Fufs ist auf das Metermaafs basirt; 10 badische oder schweizer Fufs, = 1 badischen Ruthe, haben die Länge von 3 Meter; der Fufs ist in 10 Zoll, der Zoll in 10 Linien getheilt. 2 badische Fufs oder 20 Zoll = 1 badische Elle.

In Hessen-Darmstadt hat man die Länge von 3 Metern in 12 Fufs, den Fufs in 10 Zoll und den Zoll in 10 Linien getheilt. Die darmstädter Klafter hat 10 darmstädter Fufs. Es sind daher 5 badische Ruthen = 6 darmstädter Klaftern. Die darmstädter Elle hat 24 Zoll, ist daher der badischen Elle gleich.

In Preussen ist im Jahre 1816 der rheinländische Fufs als gesetzliches Längenmaafs eingeführt und, genau mit dem Pariser Fufs verglichen, bei 16,25° C. auf 313,8535 Millimeter bestimmt worden.

12 rheinl. Fufs	=	1 preufs. Ruthe,
24000 rheinl. Fufs	=	2000 preufs. Ruthen = 1 preufs. Meile = 7532,4 Meter,
23640 rheinl. Fufs	=	1970 preufs. Ruthen = 7416 Meter = einer deutschen oder geographischen Meile, wovon 15 auf einen Aequatorgrad gehen.

Zu derselben Zeit wurde in Oestreich der Wiener Fufs allgemein eingeführt, nachdem er ebenfalls genau mit dem Meter ver-

glichen war. Der österreichische Fufs ist noch etwas gröfser, als der rheinländische, er hat 316,1109 Millimeter Länge bei 16,25° C.

6 Wiener Fufs = 1 östr. Klafter,

24000 Wiener Fufs = 4000 östr. Klafter = 1 östr. Postmeile = 24174 preufs. Fufs.

Das englische Maafssystem hat zur unveränderlichen Grundlage die Länge des Secundenpendels, welche auf dem Meeresspiegel in der Breite von London 39,1393 engl. Zoll beträgt. Diese Länge auf eine Messingstange bei 62° F. = 16,67° C. aufgetragen, wird Yard genannt.

1 Yard = 3 engl. Fufs = 12 Zoll = 144 Linien,

2 Yards = 6 engl. Fufs = 1 Fathom (Faden),

5,5 Yards = 1 engl. Ruthe (rod),

1760 Yards = 1 engl. Meile = 1609,315 Meter = 5307 preufs. Fufs.

Die Seemeile ist 5562 Meter lang, also gröfser als die englische Landmeile.

Der Einheit des russischen Maafses ist der dem englischen vollkommen gleiche russische Fufs, der zwar auch in 12 Zoll, aber nur in 120 Linien (1 Zoll = 10 Linien) getheilt wird.

28 russische Zoll = 1 Arschine (Elle),

7 russische Fufs = 1 Sashen (Faden),

3500 Fufs = 1500 Arschinen = 1 Werst = 3400 rheinl. Fufs.

Zur bequemeren Vergleichung der üblichsten, sowohl Längenmaafse als Cubik- oder Hohlmaafse, folgen hier einige Tafeln, welche in dieser Form von Buff zusammengestellt worden sind:

I. Gröfse verschiedener Längenmaafse.

Bezeichnung des Maafses.	Gröfse in		Andere bemerkenswerthe Maafse.
	Millimeter.	Pariser Linien	
Meter	1000	443,296	
Baden. Fufs Dec.	300	132,989	10' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle; 29629 ¹⁷ / ₂₇ ' = 1 Meile.
Baiern. Fufs Duodec.	291,8592	129,380	10' = 1 Ruthe; 1 Elle = 833,01 Millimeter.
Belgien. Meter. (s. dieses) . Braunschweig. Fufs Duodec.	285,3624	126,500	1 drab. Elle = 699,2 Millimetr. 16' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle; 26000' = 1 Meile.
Bremen. Fufs Duodec.	289,3507	128,268	16' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle.
Dänemark. rheinl. F. Duodec.	313,8535	139,130	10' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle; 6' = 1 Fathen; 24000' = 1 Meile.
England. Fufs Duodec.	304,7945	135,114	
Frankfurt. Fufs Duodec. . . .	284,6000	126,162	10,5' = 1 Ruthe; 1 Elle = 23,0609'' = 547,3 Millimetr.
Frankreich. Meter. Alter Pariser Fufs Duodec.	324,8394	144,000	
Hamburg. Fufs Duodec.	286,4903	127,000	16' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle.
Hannover. Fufs Duodec.	292,0947	129,484	16' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle; 25400' = 1 Meile.
Hessen-Darmst. Fufs Dec.	250,0000	110,824	Das Berglächter = 851,25 Par. Lin
Hessen-Kassel. Neuer Fufs Duodec. = 11 rheinl. Zoll	287,6991	127,538	10' = 1 Klfr.; 24'' = 1 Elle; 3000 Klfr. = 1 Meile.
Lübeck. Fufs Duodec.	291,0000	129,000	1 Ruthe = 3,9887 Meter; 1 Elle = 570,4 Millimetr. 26000' = 1 Meile.
Nassau. Fufs Duodec.	287,8400	127,598	16' = 1 Ruthe; 1 Elle = 255,25 Par. Lin.
Niederlande. Meter (Elle) . . .			1 Ruthe = 5 Meter; 1 Elle = 555,5 Millimetr.
Norwegen. rheinl. F. Duodec.	316,1109	140,126	
Oestreich. Wiener F. Duodec.	313,8535	139,130	10' = 1 Ruthe; 2,465' = 1 Elle. 12' = 1 Ruthe; 1 Elle = 25 ¹ / ₂ Z. = 666,82 Millimetr.
Preussen. rheinl. F. Duodec.			1 Fathen = 6'; 1 Berglächter = 80 Zoll.
Rom. Fufs der alten Römer	295,9	131,14	
Russland. Englischer F.	304,7945	135,114	
Sachsen. Fufs Duodec.	283,1901	125,537	15 ¹ / ₆ ' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle; 1 Berglächter = 2 Metr. 32000' = 1 Meile.
Sachs.-Weimar. F. Duodec.	284,9787	125,000	16' = 1 Ruthe; 2' = 1 Elle; 26096' = 1 Meile.
Schweden. Fufs Duodec. u. Dec.	296,9010	131,615	
Schweiz. Neuer Fufs Dec. wie Baden	300,0000	132,989	16000' = 1 Wegstunde.
Spanien. Castilianischer Fufs Duodec.	282,6553	125,300	
Württemberg. Fufs Dec.	286,4903	127,000	10' = 1 Ruthe; 1 Elle = 2,144' = 614,235 Millimetr.

II. Vergleichung einiger Fußmaasse unter einander und mit dem Meter (Hülse, Sammlung mathematischer Tafeln).

Meter.	Pariser Fuß.	England, Russlnd. Fuß.	Preussen, Dänemark, rheinl. F.	Baiern. Fuß.	Hannover. Fuß.	Sachsen. Fuß.	Braun-schweig. Fuß.	Hessen-Kassel, Nassau, F.	Württemberg, Ham-burg, Fuß.	Baden, Schweiz. Fuß.	Oestreich, Wiener Fuß.	Frankfurt. Fuß.	Hessen-Darmstadt. Fuß.
1	3,078444	3,250599	3,186199	3,426310	3,423547	3,531197	3,504316	3,475554	3,490519	3,333333	3,163446	3,514938	4,000000
0,3248394	1	1,065765	1,035003	1,113000	1,112103	1,147072	1,138340	1,129094	1,138558	1,082798	1,027612	1,141390	1,299358
0,3047945	0,9352928	1	0,9711361	1,044320	1,043478	1,076290	1,065096	1,059421	1,063891	1,013982	0,9642010	1,070957	1,219178
0,3135535	0,9661806	1,029722	1	1,075359	1,074492	1,108279	1,099842	1,090909	1,095512	1,046178	0,9928588	1,102788	1,255414
0,2918592	0,8984722	0,9575606	0,9299217	1	0,9991937	1,030612	1,022767	1,014400	1,018740	0,9728640	0,9232809	1,025506	1,167437
0,2920947	0,8991973	0,8583333	0,9306721	1,000507	1	1,031444	1,023592	1,015279	1,019562	0,9736491	0,9240200	1,026334	1,168379
0,2531901	0,8717847	0,9291180	0,9023000	0,9702968	0,9695144	1	0,9923874	0,9813273	0,9884803	0,9439668	0,8958565	0,9950460	1,132760
0,2553624	0,8784722	0,9362453	0,9092216	0,9777400	0,9769516	1,007671	1	0,9918781	0,9900630	0,9512081	0,9027257	1,002679	1,141590
0,2576891	0,8856655	0,9439117	0,9166667	0,9857461	0,9849513	1,015922	1,008188	1	0,9989969	0,9589969	0,9101206	1,010890	1,150796
0,2564903	0,8819444	0,9399459	0,9128154	0,9816046	0,9808131	1,011554	1,003953	0,9957986	1	0,9549678	0,9082968	1,006642	1,143961
0,3000000	0,9235332	0,9842697	0,9585598	1,027893	0,927064	1,059359	1,051297	1,042756	1,041156	1	0,9490339	1,054107	1,200000
0,3161109	0,9731299	1,0371128	1,0071193	1,083094	1,082221	1,116250	1,107753	1,098756	1,103391	1,053703	0,9003168	1	1,135400
0,2546000	0,8761252	0,9337440	0,9067924	0,9751274	0,9743447	1,004979	0,9973285	0,9892282	0,9934017	0,9486667	0,9003168	1	1,264400
0,2300000	0,766611	0,8202247	0,7965497	0,8565775	0,8558867	0,8827992	0,8760780	0,8688635	0,9726297	0,5333333	0,7908615	0,8787345	1

III. Vergleichung einiger Quadratfusse unter einander und mit dem Quadrat-Meter.

Q. Metre.	Pariser Q. F.	England, Russlnd. Q. F.	Preussen, Dänemark, rheinl. Q. F.	Baiern. Q. F.	Hannover. Q. F.	Sachsen. Q. F.	Braun-schweig. Q. F.	H. Kassel, Nassau. Q. F.	Württemberg, Ham-burg, Q. F.	Baden, Schweiz. Q. F.	Oestreich, Wiener Q. F.	Frankfurt. Q. F.	Hessen-Darmstadt. Q. F.
1	9,476817	10,76430	10,15187	11,73960	11,72067	12,46936	12,28023	12,08156	12,18372	11,11111	10,00739	12,35479	16,00000
0,1055207	1	1,135856	1,071232	1,238770	1,236773	1,315775	1,293818	1,274854	1,283635	1,172452	1,053987	1,302770	1,688330
0,09289969	0,8803934	1	0,9431053	1,090605	1,088847	1,158399	1,140529	1,22373	1,131864	1,032219	0,9296836	1,146950	1,486394
0,09850405	0,9335049	1,060327	1	1,156398	1,154534	1,228282	1,209652	1,190083	1,200146	1,094489	0,9857686	1,216142	1,576064
0,08518180	0,8072523	0,9169223	0,8647543	1	0,9983880	1,062162	1,046052	1,029129	1,037832	0,9464644	0,8524476	1,051661	1,362906
0,08531933	0,8085557	0,9184025	0,8661505	1,001645	1	1,033877	1,047741	1,030791	1,039507	0,9479926	0,8538240	1,053361	1,363108
0,08019661	0,7600086	0,8632602	0,8141453	0,9414759	0,9399582	1	0,9848327	0,9689002	0,9770993	0,8910734	0,8025389	0,9950460	1,283145
0,08143171	0,7717134	0,8765553	0,8266839	0,9559755	0,9544345	1,015401	1	0,9838222	0,9921415	0,9047968	0,8149191	1,005364	1,302907
0,08277076	0,7844034	0,8909692	0,8402778	0,9716954	0,9701290	1,032098	1,016444	1	1,008456	0,9190751	0,8283195	1,021898	1,324331
0,08207671	0,7787260	0,8834982	0,8332319	0,9633473	0,9619943	1,023444	1,007921	0,9916148	1	0,9119635	0,8213738	1,013328	1,313228
0,09090000	0,8529136	0,9687869	0,9136681	1,056564	1,054861	1,122242	1,105221	1,087340	1,096535	1	0,9006653	1,111142	1,440000
0,09992613	0,9469817	1,075635	1,014437	1,173093	1,171202	1,246014	1,227116	1,207264	1,217472	1,110290	0,8213738	1,141142	1,598818
0,08099717	0,7673953	0,8718778	0,8222725	0,9508742	0,9493412	1,009982	0,9946634	0,9785720	0,9868470	0,8999684	0,8105706	1,233659	1,598818
0,06250000	0,5923013	0,6727686	0,6344917	0,7337253	0,7325425	0,7793374	0,7675145	0,7550977	0,7614821	0,6944446	0,6254621	0,7721747	1

IV. Vergleichung einiger Cubik-Fufse unter einander und mit dem Cubik-Metre.

C. Meter ^{b)}	Pariser	England.	Preußen.	Baiern.	Hannover.	Sachsen.	Braun-	H. Kassel.	Württemberg.	Baden.	Oesterreich.	Frankfurt.	Hessen-
	C. Fufs.	Russland.	Dänemerk.	C. F.	C. F.	C. F.	schweig.	Nassau.	berg-Ham-	Schweiz.	Wiener.	C. F.	Darmstadt.
		C. F.	rhodn. C. F.				C. F.	C. F.	burg. C. F.	C. F.	C. F.	C. F.	C. F.
1	29,17385	35,31638	32,34587	40,22350	40,12627	44,03176	43,03380	41,99374	42,52752	37,03704	31,65785	43,42633	64,00000
0,03427727	1	1,210536	1,108728	1,378752	1,373419	1,509288	1,473081	1,439431	1,457727	1,269529	1,085145	1,456968	2,193745
0,02831531	0,8260668	1	0,9158836	1,138941	1,136188	1,246773	1,218515	1,189066	1,204180	1,048715	0,8964019	1,228335	1,812180
0,03091584	0,9019342	1,091842	1	1,243543	1,240538	1,361279	1,330426	1,298272	1,314774	1,145031	0,9787291	1,341137	1,983175
0,02486109	0,7252938	0,8780087	0,8041537	1	0,9975830	1,094678	1,067867	1,044010	1,057281	0,9207812	0,7870456	1,078456	1,591108
0,02492133	0,7270511	0,8801360	0,8061021	1,002423	1	1,097330	1,072459	1,046540	1,059842	0,9230121	0,7889556	1,081105	1,594963
0,02271058	0,6622639	0,8202706	0,7346033	0,9135110	0,9113031	1	0,9773355	0,937149	0,9658375	0,8411438	0,7189776	0,952112	1,453496
0,02323753	0,6779288	0,8206707	0,7516389	0,9346955	0,9324363	1,023190	1	0,9758317	0,9882354	0,8606650	0,7356508	1,009058	1,487202
0,02381307	0,6947190	0,8409962	0,7702546	0,9578450	0,9552999	1,048531	1,024767	1	1,012711	0,8819656	0,7535706	1,033026	1,324035
0,02351418	0,6859993	0,8304405	0,7605868	0,9458227	0,943366	1,03371	1,011005	0,9874486	1	0,8708957	0,7444084	1,020058	1,504909
0,02700000	0,7876940	0,9535476	0,8733386	1,086034	1,083409	1,188857	1,161913	1,133831	1,148243	1	0,8547619	1,171202	1,728000
0,03158774	0,9215362	1,115571	1,021733	1,270570	1,267499	1,390864	1,350341	1,326488	1,343349	1,169916	1	1,370228	2,021615
0,02305179	0,6725100	0,8141105	0,7456905	0,9272236	0,9249829	1,015011	0,9922322	0,9680310	0,9803352	0,8537700	0,7297703	1	1,473760
0,01562500	0,4558415	0,5518216	0,50554044	0,6284929	0,6269734	0,6879961	0,6724033	0,6561526	0,6644920	0,5787040	0,4946528	0,6785370	1

^{b)} Das C. Meter unter dem Namen Stere bildet die Einheit des französischen Holzmaafses.

0,001 C. M. = 1 C. Decimetr. gilt als Einheit der metrischen Holzmaafse, und wird Litre genannt.

1 Litre = 1000 C. Centimetr. = 50,412416 Par. C. Zoll = 55,894 preuts. C. Z.; 100 Litres = 1 Hectolitre.

V. Gröfse verschiedener Feldmaafse.

<i>Bezeichnung des Maafses.</i>	Gröfse in Q. Decamet. (Are ¹⁾).	Andere bemerkenswerthe Maafse.
Baden. Morgen = 400 Q. Ruthen . . .	36,000	1 Q. Ruthe = 9 Q. Meter.
Baiern. Tagewerk = 400 Q. Ruthen .	34,073	1 Q. R. = 8,518 Q. M.
Belgien, wie Frankreich.		
Braunschweig. Feldmorgen = 120 Q. R. .	25,016	1 Q. R. = 20,847 Q. M.
England. Acre = 160 Q. Ruth. (rod) = 4 Viertel (rod of land)	40,467	1 Q. R. = 25,292 Q. M.
Frankfurt. Feldmorgen = 160 Q. Ruth. .	20,249	1 Q. R. = 12,656 Q. M.
Frankreich. Hectare = 100 Ares (Q. Dec.)	100,000	1 Q. Decamet. = 100 Q. M.
Hannover. Morgen = 120 Q. Ruthen . .	26,210	1 Q. R. = 21,842 Q. M.
Hessen-Darmstadt. Morgen = 4 Viertel = 400 Q. Klafter	25,000	1 Q. Klafter = 6,250 Q. M.
Hessen-Kassel. Acker = 150 Q. Ruthen	23,865	1 Q. R. = 15,900 Q. M.
Nassau. Morgen = 100 Q. Ruthen	25,000	1 Q. R. = 25,000 Q. M.
Niederlande, wie Frankreich.		
Oestreich. Wiener Joch = 1600 Q. Klafter	57,557	1 Q. Klafter = 3,597 Q. M.
Preußen. Morgen = 180 Q. Ruthen . . .	25,532	1 Q. R. = 14,185 Q. M.
Sachsen. Acker = 300 Q. Ruthen	55,342	1 Q. R. = 18,447 Q. M.
Schweiz, wie Baden.		
Württemberg. Morgen = 384 Q. Ruthen .	31,517	1 Q. R. = 8,208 Q. M.

¹⁾ Die Are = 100 Quadr. Meter ist die Einheit des jetzigen französischen Feldmaafses.

VI. Größe verschiedener Hohlmaafse.

Bezeichnung des Maafses.	Größe in Liter.	Andere bemerkenswerthe Maafse.
Baden. Maafs = 4 Schoppen = $\frac{1}{18}$ C. F.	1,500	100 Maafs = 1 Ohm.
Malter	150,000	100 Maafs (Meslein) = 10 Sester = 1 Malter.
Baiern. Maafskanne = 0,043 C. F. Scheffel	1,069 222,358	64 Maafskannen = 1 Eimer. 208 Maafskannen = 6 Metzen = 1 Scheffel.
England. Imper. Gall. = 277,274 C. Z. = 4 Quarts = 8 Pints	4,543458 0,568	64 Gall. = 8 Bushels = 1 Quart. 1 Bushel gehäuft (das Kohlenmaafs) hält 46,13 Liter.
1 Quarter (Getreidemaafs)	290,781	36 solcher Bush. = 1 Chaldron.
Frankfurt. Aichmaafs = 4 Schopp. Malter	1,793 114,752	80 Maafs = 20 Viertel = 1 Ohm. 64 Maafs oder Gescheid = 16 Sechter = 1 Simmer = 1 Malt.
Frankreich, Belgien, Niederlande. Liter	1,000	100 Liter = 1 Hectoliter, für Flüssigkeiten und Früchte.
Hamburg. Kanne = 2 Quartier = 4 Oesel	1,805	80 Kanner = 40 Stübchen = 20 Viertel = 4 Anker = 1 Ohm.
Himte (Fruchtmaafs) = 4 Spint = $\frac{1}{2}$ Fafs	26,325	
Hannover. Kanne = 2 Quartier = 4 Nösel	1,947	80 Kannen = 4 Anker = 1 Ohm. 8 Kannen = 1 Himten (Fruchtmaafs).
2 K. = 1 Stübchen = 270 C. Z. Himten (Fruchtmaafs) = 1,25 C. F.	31,152	6 Himten = 1 Malter; 8 Malter = 1 Wispel.
Hessen-Darmstadt. Maafs = 4 Schoppen = 128 C. Z.	2,000	80 Maafs = 4 Viertel = 1 Ohm. 64 Maafs od Gescheid = 16 kumpf = 4 Simmer = 1 Malt.
Malter = 8192 C. Z.	128,000	
Oestreich. Wiener Maafs = 4 Seidel = 0,0448 C. F.	1,415	
Wiener Metzen (Fruchtmaafs) = 1,9471 C. C.	61,505	
Preußen. Quart = 64 C. Z.	1,145	120 Quart = 4 Anker = 1 Ohm. 48 Q. = 16 Metzen = 1 Scheffel. 4 Scheffel = 1 Tonne.
Scheffel = 3072 C. Z.	54,962	
Sachsen. Dresdener Kanne	0,937	72 Kannen = 1 Eimer.
Dresd. Scheffel = 7900 C. Z.	103,829	1 Scheffel = 4 Quart = 16 Metz. 12 Scheffel = 1 M. lter.
Schweden. Kanne = 0,1 C. F.	2,617	
Schweiz, wie Baden.		
Württemberg. Hell-Eichmaafs = $78\frac{1}{8}$ C. Z.	1,837	160 Maafs = 1 Eimer; 1 Eimer = 16 Imi.
Scheffel = 7537 C. Z.	177,226	1 Scheffel = 4 Simri = 16 Vierling.

Maceriren, von *macerare*, zart, weich, mürbe machen, nennt man das Einweichen gewisser Substanzen in Wasser, Alkohol oder einer andern Flüssigkeit ohne Erhöhung der Temperatur, wobei eine Extraction bezweckt wird.

Wp.

Macisöl s. Muskatblüthöl.

Madarin s. Mudarin.

Madhucabutter syn. mit Galambutter.

Madiaöl s. Fette, Bd. III., S. 100.

Madiasäure¹⁾. Eine von Luck aus dem Oel des Samens der *Madia sativa* dargestellte feste fette Säure. Für die Zusammensetzung dieser Säure giebt Luck die Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_3$; auf die angeführten Analysen passen fast gleich gut die Formeln der Margarinsäure ($\text{HO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$) oder der Palmitinsäure ($\text{HO} \cdot \text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3$).

Um die Säure darzustellen, wird das Madiaöl mit Kalilauge verseift, die Seife ausgesalzen, durch Weinsäure zersetzt, und die feste Säure aus Weingeist umkrystallisirt. Die mehrmals umkrystallisirte Säure wird mit kohlensaurem Natron verseift, die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, um aus dem Bleisalz durch Aether eine geringe Menge eines darin löslichen Salzes auszuziehen. Durch Zersetzung der Bleiseife mit Säure wird dann die reine Madiasäure gewonnen. Sie schmilzt bei 54—55⁰ und erstarrt bei 52⁰ zu einer blättrig krystallinischen Masse; sie löst sich in Alkohol, und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Die Untersuchung dieser Säure ist bis jetzt unvollständig geblieben. Fe.

Mafursäure syn. mit Maleinsäure (s. d.).

Magensaft, Labsaft, *Succus gastricus*. Wir verstehen unter diesem Namen das Secret, welches von den Labdrüsen der Magenschleimhaut abgesondert wird, sobald Speisen in den Magen gelangen. Dasselbe stellt im reinen filtrirten Zustande ein klares, durchsichtiges, farbloses Fluidum dar, von wässrig dünnflüssiger Consistenz und saurer Reaction. Es hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen säuerlich salzigen Geschmack. Als Formbestandtheile findet man in dem Magensaft Zellen aus den Labdrüsen, Kerne derselben und feine Moleküle, welche durch das Zerfallen jener Zellen frei wurden. Die Labzellen enthalten ein butterartiges Fett und Cholesterin in wechselnder Menge von 3,33 bis 18,10 Proc., außerdem den eigenthümlichen Fermentkörper, das sogenannte Pepsin, welches den wesentlichsten Bestandtheil des Magensaftes ausmacht (F.).

Der reine Magensaft oder Labsaft ist arm an festen Bestandtheilen; er enthält deren 1 bis 1½ bis höchstens 2 Proc. Berzelius fand in dem von Beaumont gesammelten menschlichen Magensaft 1,27 Proc. festen Rückstand, Tiedemann und Gmelin²⁾ erhielten 1,95 Proc. aus dem Magensecret eines Hundes, welchem Kalksteinchen beigebracht waren, Leuret und Lassaigne 1,32 Proc., Blondlot³⁾ 1,00 Proc. bei einem Hunde mit Magenfistel. Frerichs fand bei einem Pferde 1,72 Proc., bei Hunden 1,80 und 1,15 Proc., Lehmann gewann bei letzteren 1,05 bis 1,48 Proc.

Das specif. Gew. des Labsaftes vom Menschen bestimmte Silliman zu 1,005. Lassaigne erhielt bei Hunden verschiedene Zahlen, je nachdem der Magen leer oder mit Nahrung gefüllt war. Die letzteren Werthe sind bedeutungslos, weil verdaute Stoffe dem Magensaft beigegeben waren und das specif. Gew. erhöhten. Der Magensaft enthält

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm., Bd. LIV, S. 124. — ²⁾ Die Verdauung nach Versuchen Bd. I, S. 58. — ³⁾ Traité de la digestion p. 250.

freie Säure, über deren Natur sehr verschiedenartige Ansichten aufgestellt sind. Prout ¹⁾, welcher die ersten zuverlässigeren Versuche anstellte, gelangte zu dem Resultat, dass die freie Säure Salzsäure sey. Tiedemann und Gmelin, Braconnot, Lassaigue u. A. bestätigten die Prout'sche Angabe, welche daher lange Zeit für eine sicher constatirte Thatsache galt. Erst in neuester Zeit wurde nachgewiesen, dass die bei der Destillation des Magensaftes übergehende Salzsäure nicht im freien Zustande in dieser Flüssigkeit vorkomme, sondern durch die vorhandene Milchsäure aus den Chlormetallen des Magensaftes ausgetrieben werde. Lehmann wies nach, dass beim Verdunsten des Magensaftes im Vacuum Salzsäure übergeht, dass aber immer ein saurer Rückstand bleibt, welcher neben freier Milchsäure milchsäuren Kalk und Chloralkalien enthält. Lehmann ²⁾ hat aus einer größeren Menge reinen Magensaftes milchsäure Salze dargestellt und durch Elementaranalysen und Atomgewichtsbestimmungen die Identität derselben mit der aus Zucker sich erzeugenden Milchsäure Engelhardt's nachgewiesen. Aufser der Milchsäure kommt in einzelnen Fällen noch freie Buttersäure vor. Tiedemann und Gmelin fanden sie im Magensaft von Pferden, Frerichs bei Pferden und beim Schafe. Sie bildet sich wahrscheinlich aus der Milchsäure.

Blondlot meinte, die saure Reaction des Magensaftes beruhe nicht auf dem Vorhandenseyn einer freien Säure, sondern sie rühre von saurer phosphorsaurer Kalkerde her. Er schloss dies hauptsächlich daraus, dass er gefunden zu haben glaubte, der Magensaft löse keinen kohlen-sauren Kalk auf. Das Letztere ist aber ein Irrthum. Dumas, Melsens und Bernard fanden nämlich, dass der Magensaft nicht blofs kohlen-sauren Kalk, sondern auch basisch phosphorsäuren, ja selbst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auflöst, Eigenschaften, welche eine Lösung von saurer phosphorsaurer Kalkerde nicht besitzt.

C. Schmidt ³⁾ hatte die Idee, dass im Magensaft eine gepaarte Säure vorkomme, deren negativer Bestandtheil Salzsäure, deren Paarling aber das sogenannte Pepsin sey. Diese Chlorpepsinwasserstoffsäure solle mit Albumin, Glutin, Chondrin etc. lösliche Verbindungen eingehen und so die Verdauung vermitteln. Die Existenz dieser Chlorpepsinwasserstoffsäure, so wie deren Verbindungen hat nicht nachgewiesen werden können; aufserdem sind die Mengenverhältnisse von Magensaft und verdauter Substanz keineswegs derartig, dass an eine stöchiometrische Verbindung beider gedacht werden könnte.

Als eine dem Magensaft der Vögel eigenthümliche Säure wurde von älteren Physiologen die Fluorwasserstoffsäure aufgeführt. Treviranus ⁴⁾ vermuthete die Gegenwart derselben nach einer Angabe von Brugnatelli ⁵⁾, dass Bergkrystall und Achat, in Röhren eingeschlossen, bei zehntägigem Verweilen im Magen von Hühnern angegriffen werde und 12 bis 14 Gran an Gewicht verliere. Treviranus beobachtete Aehnliches an einer Porcellanschale, in welcher Chymus von Hühnern aufbewahrt war. Die neueren Beobachtungen über diesen Gegenstand lieferten sämmtlich negative Resultate, Tiedemann und Gmelin,

¹⁾ Philosoph. Transact. for the year 1824. p. 45. — ²⁾ Berichte der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Bd. I, S. 100. — ³⁾ Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. LXI, S. 311. — ⁴⁾ Dessen Biologie Bd. IV, S. 362. — ⁵⁾ Crell's Annal. 1787, Bd. I, S. 230.

Lehmann und Frerichs konnten keine Spur dieser Säure entdecken. Was die Quantität der freien Milchsäure im Magensaft betrifft, so wissen wir darüber wenig. Lehmann fand in sechs Versuchen 0,561 bis 0,908 Proc. Wahrscheinlich ist die Menge eine schwankende, ähnlich wie es sich mit dem Alkaligehalt des Speichels verhält.

Der feste Rückstand des Magensaftes besteht theils aus organischen, theils aus anorganischen Verbindungen. Die Quantität der ersten ist sehr gering, ihre Zusammensetzung ist nicht genau gekannt. Ein Theil der organischen Substanz löst sich in absolutem Alkohol und wurde Osmazom genannt, weil er mit dieser im Fleischextract nachgewiesenen Materie große Aehnlichkeit hat. Ein anderer Theil löst sich nur in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd gefällt. Die Fällungen sind jedoch unvollständig, indem ein Theil der organischen Materie gelöst bleibt; außerdem lässt sich durch Auswaschen der Niederschläge die organische Substanz von dem Chlorblei und Chlorsilber größeren Theils wieder trennen. Durch Siedhitze wird die wässerige Lösung nicht gefällt, auch erzeugt Kaliumeisencyanür in der sauren Flüssigkeit keine Trübung. Die organische Materie, deren Reactionen eben angegeben wurden, welche aber wahrscheinlich eine Gemenge verschiedenartiger Stoffe ist, stellt das Verdauungsprincip dar, unter dessen Einwirkung bei Gegenwart verdünnter Salzsäure, Milchsäure etc. geronnene eiweißartige Stoffe leicht gelöst werden.

Schwann¹⁾ nannte die Materie, welche er durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff erhielt, Pepsin. Wasmann²⁾ stellte letzteres dar, indem er das wässerige Extract der Magenschleimhaut durch essigsaures Bleioxyd fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte, filtrirte, die Lösung vorsichtig bei 35° zur Syrupsconsistenz einengte und mit absolutem Alkohol fällte. Der weiße Niederschlag sollte das reine Pepsin seyn. $\frac{1}{60000}$ desselben, in angesäuertem Wasser gelöst, verdaute geronnenes Eiweiß in 6 bis 8 Stunden. Die chemische Constitution dieser Substanz ist uns unbekannt, die Elementaranalyse, welche A. Vogel³⁾ anstellte, ist ohne Werth, weil wir nicht wissen, ob wir es mit einer einfachen Materie oder einem Gemenge mehrerer zu thun haben.

Das Verdauungsprincip verliert in der Siedhitze, durch Zusatz von concentrirten Säuren, kaustischem Alkali etc., seine Wirksamkeit für immer, dieselbe wird außerdem behindert durch Alkohol, Quecksilberkupfersalze etc. Seine Wirkung beruht, wie die der Fermentkörper, in der Umsetzung seiner Elemente, welche auf die zu verdauenden Substanzen übertragen wird. Unerlässlich ist die Gegenwart einer verdünnten Säure; neutraler oder alkalischer Magensaft besitzt keine verdauende Kraft.

Der andere Theil des festen Rückstandes vom Magensaft besteht aus anorganischen Verbindungen. Unter der letzteren sind vorwiegend die Chlormetalle, und zwar Chlornatrium, nebst kleineren Quantitäten von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Spuren von Eisenchlorür. Phosphorsaure Kalkerde findet sich in sehr geringer Menge, schwefel-

¹⁾ Müller's Archiv 1836, S. 68. — ²⁾ De digestionem nonnulla, Berolini 1839. —

³⁾ Münchener gelehrte Anzeigen 1842, 5. Mai.

saure und phosphorsaure Alkalien fehlen gänzlich; eben so Ammoniak-salze. Das Verhältniss, in welchem die Mineralbestandtheile des Magen-saftes zu den organischen stehen, scheint schwankend zu seyn. Gmelin fand im Magensaft eines Pferdes 1,05 Proc. organische und 0,55 Proc. anorganische Stoffe, Frerichs dagegen 0,98 Proc. organische und 0,74 Proc. anorganische, in dem eines Hundes 0,72 Proc. organische und 0,43 Proc. anorganische, Lehmann 0,86 bis 0,99 Proc. organische und 0,38 bis 0,56 Proc. anorganische Materie.

Abnorme Bestandtheile des Magensaftes. — Man beobachtet im Allgemeinen selten fremdartige Beimengungen des Magen-saftes; vielleicht kommen sie häufiger vor, allein die Gelegenheit, Untersuchungen dieser Art anzustellen, ist selten und wird noch seltener benutzt. Man kennt als anomale Stoffe im Magensaft:

1) Den Schleim, welcher in geringer Menge zwar immer vorkommt, beim Magenarrh aber in excessiver Weise sich ansammelt. Er giebt meistens Veranlassung zu abnormen Umsetzungsprocessen der Kohlehydrate, zur Bildung von Milchsäure und Buttersäure, mitunter auch von Essigsäure.

2) Gallenbestandtheile. Sie gelangen vom Duodenum aus in den Magen, wo der Farbstoff durch die freie Säure gewöhnlich grün gefärbt wird.

3) Harnbestandtheile. Nach Unterdrückung der Harnabsonderung werden excrementitielle Bestandtheile des Urins nicht selten von den Magenwandungen abgesondert. In der Regel erscheint indess der Harnstoff hier nicht als solcher, sondern in der Form des kohlen-sauren Ammoniaks.

Die Fälle, wo man auch Harnsäure und die Extractivstoffe des Harns im Erbrochenen nachweisen konnte, sind wahrscheinlich sämtlich simulirt, der Harn war nicht von den Magendrüsen abgesondert, sondern getrunken.

Schliesslich noch ein paar Worte über die Gewinnung des Magen-saftes für die chemische Untersuchung. Sie wurde auf sehr verschiedene Weise bewerkstelligt und daher rühren zum Theil die abweichenden Resultate. Man kann sich Magensaft auf drei Weise verschaffen: 1) durch Anlegung von Magen fisteln und Reizung der Magenschleimhaut mittelst einer Sonde oder durch Einbringung von Knochenstückchen etc. 2) Man lässt Thiere fasten, giebt ihnen alsdann Knochen oder andere schwer verdauliche Dinge und tödtet sie hierauf. 3) Durch Digeriren der Magenschleimhaut mit Wasser, sogenannter künstlicher Magensaft. Die nach der ersten und zweiten Methode gesammelte Flüssigkeit ist Magensaft, vermischt mit Speichel, die auf dem dritten Wege gewonnene enthält viele fremdartige Stoffe, besonders Eiweiss.

Um die Resultate der Untersuchung zu beurtheilen, muss also die Art der Gewinnung berücksichtigt werden. F.

Magensteine s. Concretionen. Bd. II, S. 347.

Magisterium bismuthi, *M. marcasitae*, *Subnitras bismuthicus*, *Bismuthum subnitricum praecipitatum*, *Marcasita alba s. Hispanica*, *Blanc d'Espagne*, basisch salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthweiss, spanisches Weiss.

Im Wesentlichen besteht die Darstellung dieses pharmaceutischen

Präparats darin, dass man Wismuthmetall in Salpetersäure auflöst, die gesättigte Lösung mit einer großen Menge Wasser vermischt und den dadurch entstehenden Niederschlag abfiltrirt, aussüßt und trocknet. Um indess die größtmögliche Menge desselben zu erhalten und ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu gewinnen, hat man Mehreres zu beobachten. Nach den Versuchen von Becker ist folgendes Verfahren am vortheilhaftesten.

Man sättigt Salpetersäure von 1,3 oder besser von 1,25 specif. Gew. in einem Kolben mit metallischem Wismuth, welches man anfangs in linsengroßen Stücken, späterhin als Pulver in der Weise zusetzt, dass nicht eher wieder eine neue Portion in die Säure kommt, als bis die vorhergehende aufgelöst ist. Eine Erwärmung der Flüssigkeit findet nicht statt, aber es ist gut, sie öfters umzuschütteln und das bei der Auflösung sich entwickelnde Stickstoffoxydgas in der Flüssigkeit möglichst eingepresst zu erhalten. Dies geschieht, indem man den Hals des Kolbens mittelst eines Korkes mit einer zweischenkligen Röhre versieht, deren einer Schenkel in Quecksilber taucht. Mit dem Zusatz des Metalls wird so lange fortgefahren, bis sich in der Auflösung ein weißer, pulveriger Körper, basisch salpetersaures Wismuthoxyd, zu zeigen anfängt. Alsdann lässt man die Flüssigkeit sich klären und gießt sie hernach klar ab in so viel Wasser von $+ 40^{\circ}$ — 45° R., dass dieses die 24fache Menge des in der Lösung befindlichen neutralen salpetersauren Wismuthoxyds ausmacht. Den durch das Wasser hervorgebrachten Niederschlag lässt man absetzen, gießt drei Viertel der klaren, sauren Mutterlauge ab und schüttet dann wieder eben so viel Wasser von $+ 40^{\circ}$ — 45° hinzu. Das Gemisch, welches man zuerst öfters umrührt, klärt sich nach mehreren Stunden. Den größten Theil der überstehenden Lauge zieht man mit dem Heber ab und filtrirt den Rest. Der Niederschlag auf dem Filter wird so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende Lakmuspapier nicht mehr röthet; dann lässt man ihn ohne Anwendung von Wärme auf öfters erneuertem Fließpapier trocknen.

Auf die angeführte Weise geben 100 Thle. Metall 100—110 Thle. des fraglichen Präparats.

Becker hat gezeigt, dass die Beachtung aller angegebenen Einzelheiten von Wichtigkeit ist. Salpetersäure von einem geringeren specif. Gew. als 1,3 oder 1,25 lässt sich nicht gut mit Wismuth vollständig sättigen; man erleidet in Folge dessen einen Verlust an Niederschlag, denn die Menge desselben ist um so geringer, je mehr freie Säure sich in der Auflösung befindet. Aber auch stärkere Säure eignet sich nicht zum Auflösen des Wismuths. Salpetersäurehydrat verwandelt dasselbe nur sehr langsam in ein graues Pulver; eine Säure von 1,4 specif. Gew. wirkt zwar anfangs sehr lebhaft ein, aber bald krystallisirt neutrales salpetersaures Wismuthoxyd aus und das ferner zugesetzte Metall wird dann von der noch vorhandenen nicht gesättigten freien Säure in basisches Salz verwandelt. Zwar kann man diese Uebelstände durch gelindes Erwärmen noch ein Weilchen hinausschieben, doch erhält man niemals eine möglichst gesättigte Auflösung.

Das Wismuth muss deshalb der Säure immer nur in kleinen Portionen zugesetzt werden und das öftere Schütteln der Flüssigkeit ist darum nöthig, damit sich nicht an einer Stelle innerhalb derselben die Säure vollkommen sättige und das überschüssige Metall mit dieser gesät-

tigten Lösung zur Bildung eines basischen Salzes Anlass gebe. Durch Wärme würde dies nur befördert werden, daher soll man sie vermeiden. Eine Temperatur von $+10^{\circ}$ — 15° R. ist am zweckmäßigsten.

Das bei der Auflösung des Metalls in die Flüssigkeit eingepresste Stickstoffoxydgas wirkt wahrscheinlich dadurch vortheilhaft, dass es die Salpetersäure in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, in welchem Zustande sie bekanntlich Metalle leichter angreift.

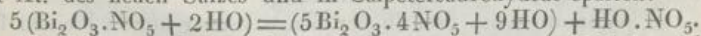
Eine gesättigte Auflösung von Wismuth in Salpetersäure kann man als eine Auflösung von neutralem salpetersauren Wismuthoxyd in freier Säure betrachten. Nach der Menge des ersteren richtet sich das zur Präcipitation nöthige Quantum Wasser. Wie viel neutrales Salz aber in Auflösung sey, lässt sich nach der Menge des verbrauchten Metalls und der Stärke der Säure berechnen. 12 Unzen Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. können 3,75 Unzen Wismuth lösen und die Lösung enthält dann 8,46 Unzen neutrales Salz. 12 Unzen Säure von 1,3 specif. Gew. können 4,5 Unzen Metall lösen und die Lösung enthält 10,15 Unzen Salz. Auf je 1 Theil des letzteren werden 24 Thle. Wasser gebraucht.

Becker hat gezeigt, dass es außer dem neutralen salpetersauren Wismuthoxyd wenigstens noch fünf basische Salze giebt, welche alle leicht, das eine aus dem andern hervorgehen, je nachdem man den Niederschlag mehr oder weniger, mit kaltem oder mit heißem Wasser auswäscht. Man hat sich daher auch in dieser Beziehung streng an die Vorschrift zu halten und es erklärt sich hieraus, dass die Zusammensetzung des Präparats von verschiedenen Chemikern abweichend gefunden worden ist.

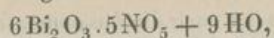
Der Niederschlag, welcher unter allen Umständen zunächst in einer salpetersauren Wismuthlösung durch Wasser entsteht, hat, nach Becker, die Formel: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$.

Er ist anfangs käsig, geht aber bald in zarte, perlmutterglänzende Schuppen über. In kaltem Wasser ist er nicht unbedeutend löslich, dagegen löst er sich nicht in der Lauge, woraus er entstanden ist. Man sieht ihn beim Auswaschen schwinden und die Waschlüssigkeit, wenn sie in die vorher abgelaufene saure Lauge fällt, erzeugt einen Niederschlag. Will man diese Verbindung rein haben, so darf sie gar nicht gewaschen, sondern sie muss auf vielfach zusammengelegtem Papier getrocknet werden. Ullgren, Phillips und Dulk halten sie für das rechte officinelle *Bismuthum subnitricum* und geben dafür die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 2(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO})$, indem sie die obige verdreifachen.

Becker ist nicht dieser Ansicht. Er hält diejenige Verbindung für das eigentlich officinelle Präparat, welche aus der obigen entsteht, wenn sie nach dem Filtriren mit allmählig aufgegossem kaltem Wasser gewaschen wird. Dabei schwindet sie, was theils darin seinen Grund hat, dass die Umsetzung nicht sogleich vollständig vor sich geht, also eine Lösung der vorhergehenden Verbindung durch's Filter läuft, theils aber darin, dass der neu entstandene Körper compacter ist. Dieser hat, nach Becker, die Formel: $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NO}_5 + 9\text{HO}$, und er entsteht aus dem ursprünglichen Niederschlage dadurch, dass sich 5 At. desselben in 1 At. des neuen Salzes und in Salpetersäurehydrat spalten:



Ein drittes basisches Salz entsteht, wenn man den Niederschlag: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$, mit heißem Wasser behandelt. Es hat die Zusammensetzung:



wird aber durch Auswaschen mit kaltem oder warmem Wasser unter Abgabe von Salpetersäure in eine vierte Verbindung verwandelt, welche die Formel: $4 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{NO}_5 + 9 \text{HO}$ hat.

Diese letztere erhält man auch, wenn man, nach Duflos, das neutrale, salpetersaure Wismuthoxyd mit heißem Wasser zersetzt und sorgfältig auswäscht.

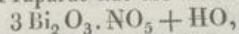
Endlich soll man noch ein fünftes Salz erhalten, wenn man den Niederschlag $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 2 \text{HO}$ mit sehr viel kaltem Wasser behandelt, womit er eine Lösung giebt, die bald trübe wird und dann langsam diese neue Verbindung absetzt. Sie ist nach der Formel: $5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{NO}_5 + 8 \text{HO}$ zusammengesetzt.

Duflos hat die Gleichmäßigkeit des Präparats hinsichtlich seiner chemischen Constitution, wie seiner Menge, dadurch zu erreichen gesucht, dass er dasselbe aus dem krystallisirten neutralen Salze darzustellen vorschreibt. Dies letztere ist eine chemische Verbindung in bestimmten Verhältnissen, die auf gleiche Weise behandelt auch immer dasselbe Product liefern muss. Diese Vorschrift ist unter einigen Modificationen von verschiedenen Pharmacopöen aufgenommen. Die Preussische (6. Aufl.) unter Andern lässt das *Magisterium bismuthi* auf folgende Weise darstellen:

2 Unzen gröblich zerstoßenes Wismuth bringe man nach und nach in einen Kolben, der 6 Unzen Salpetersäure enthält und füge noch so viel von dieser Säure hinzu, dass das Wismuth mit Hülfe der Wärme vollständig gelöst wird. Die mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser verdünnte Lösung filtrire man durch grob gestoßenes Glas und bringe sie zum Krystallisiren.

Von diesen Krystallen sollen 4 Unzen sorgfältig gerieben und durch Reiben mit 16 Unzen destillirtem Wasser gemischt werden. Das Gemisch gießt man hierauf in ein Gefäß, welches 7 Pfund siedend heißes Wasser enthält und rührt tüchtig um. Den dadurch entstandenen Niederschlag trennt man sogleich mit Hülfe eines Filters, wäscht ihn nicht zu lange aus und trocknet ihn ohne Anwendung von Wärme.

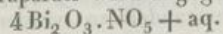
Das so dargestellte Präparat hat die Formel:



und stellt ein weißes, krystallinisches, glänzendes Pulver dar, welches feuchtes Lackmuspapier röthet und durch Behandlung mit vielem Wasser unter Abgabe von Salpetersäure in eine basischere Verbindung übergeht. Die Quantität desselben beträgt 45—46 Proc. vom angewandten krystallisirten Salze.

In der *Pharmacopoea universalis* giebt Mohr noch eine andere Vorschrift. 3 Unzen Salpetersäure werden mit Wismuth in der Wärme gesättigt, dann lässt man die klare Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums verdampfen und mischt sie unter Umrühren mit 36 Unzen Wasser. Der trüben Flüssigkeit wird so viel Aetzammoniak, welches mit dem Vierfachen destillirten Wassers verdünnt ist, hinzugefügt, dass sie noch ein wenig sauer ist. Der Niederschlag wird auf ein angefeuchtetes leinenes Colatorium gebracht, ein wenig mit Wasser gewaschen, ausgepresst und am schattigen Orte getrocknet.

Die Formel dieses Präparats wird angegeben:



Da die Quantität des zur Fällung angewandten Ammoniaks nicht

genau bestimmt ist, so wird auch die Zusammensetzung des Niederschlags nicht constant seyn und ist daher diese Vorschrift nicht annehmbar.

Ohne Zweifel wird man nach der Becker'schen Vorschrift ein constantes Präparat erhalten, eben so aber auch, wenn man nach der Preussischen Pharmacopoea verfährt. Existirt nun ein Unterschied zwischen beiden Producten, so wird das die medicinische Wirksamkeit nicht sehr beeinträchtigen, da man bislang von allen, nach verschiedenen Methoden bereiteten Wismuthniederschlägen denselben Erfolg gehabt zu haben scheint. Indess je präciser die Vorschrift, desto besser. Unter Voraussetzung, dass das nach der Preussischen Pharmacopoea bereitete Präparat dieselbe Wirkung hat, muss der dort gegebenen Vorschrift der Vorzug gegeben werden.

Das Wismuthmetall des Handels enthält nicht selten fremde Metalle, als Nickel, Eisen, Kupfer und Arsenik. Jene drei haben auf die Güte des aus dem Wismuth bereiteten Niederschlags keinen nachtheiligen Einfluss, da sie beim Fällen in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleiben, aber das Arsenik geht als arsenige oder Arsenik-Säure in den Niederschlag mit ein. Ob ein solcher Arsenikgehalt denselben als Arzneimittel unbrauchbar machen würde, ist zwar deshalb nicht wahrscheinlich, weil *Magisterium bismuthi* lange vorher ohne Nachtheil angewendet wurde, ehe man von dem Arsenikgehalt wusste, da aber die Grösse desselben unbestimmt ist, so hat die Preussische Pharmacopoea eine Reinigung des Metalls vorgeschrieben, darin bestehend, dass 16 Unzen desselben mit 2 Unzen kohlen-sauren Natron und 2 Drachmen Schwefel eine Stunde lang in einem Tiegel zusammengeschmolzen werden. Nach dem Erkalten nimmt man das Wismuth heraus und reinigt es sorgfältig von den Schlacken. Hierbei ist es nöthig, die schmelzende Masse mit einem thönernen Pfeifenstiele gut umzurühren. Die aus der Soda und dem Schwefel erzeugte Schwefelleber nimmt das Arsenik als Schwefelarsenik auf. Statt dessen kann man auch das Metall mit Salpeter schmelzen, wodurch das Arsenik oxydirt wird und mit Kali verbunden in die Schlacke übergeht. Der Salpeter entfernt zugleich einen zuweilen vorkommenden Schwefelgehalt, der sonst leicht zur Bildung von basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd Anlass giebt, wodurch das *Magisterium bismuthi* verunreinigt wird.

Der Vorgang bei der Bereitung des *Magisterium bismuthi* ist folgender: 2 At. Wismuthmetall nehmen von 1 At. Salpetersäure 3 At. Sauerstoff auf und bilden auf der einen Seite Wismuthoxyd, auf der andern Stickstoffoxydgas, welches entweicht und an der Luft rothe Dämpfe von salpetriger Säure giebt. Das Wismuthoxyd verbindet sich dann mit unzersetzter Salpetersäure zu einem Salze, welches von überschüssiger Säure aufgelöst erhalten wird und beim Abdampfen als neutrales salpetersaures Wismuthoxyd anschießt. Ein Zusatz von Wasser in grosser Menge zu jener Auflösung oder zu diesem neutralen Salze bewirkt Zersetzung, ein basisches Salz wird niedergeschlagen und freie Säure nebst einer gewissen Menge Wismuthoxyd bleibt in Auflösung.

Das *Magisterium bismuthi* ist ein mehr oder weniger krystallinisches, blendend weisses Pulver, welches zwar bei wiederholter Behandlung mit Wasser nach und nach Salpetersäure nebst etwas Wismuthoxyd abgiebt und immer basischer wird, aber doch nicht gänzlich auf diese Weise in reines Wismuthoxyd verwandelt zu werden scheint. Beim Glühen hinterlässt es Wismuthoxyd. Es kann Chlor enthalten, wenn die an-

gewandte Salpetersäure salzsäurehaltig war. Man entdeckt diese Verunreinigung, indem man das Präparat in reiner Salpetersäure auflöst und salpetersaures Silber hinzufügt, an dem entstehenden weissen, käsigen Niederschlage. — Zur Auffindung eines Arsenikgehalts behandelt man das *Magisterium bismuthi* mit Schwefelammonium, filtrirt, übersättigt mit Salzsäure und prüft den entstehenden Niederschlag in der Weise, dass man ihn, entweder mit kohlensaurem Natron gemengt, in Wasserstoffgas reducirt, oder mit Salpetersäure oxydirt, zur Trockne abdampft und die Lösung des Rückstandes in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch im Fall einer solchen Verunreinigung ein gelber Niederschlag von Schwefelarsenik entsteht. Es ist verschiedentlich angegeben, dass sich das Wismuthweiss im Lichte zersetze und dunkel färbe, allein Wittstein hat gezeigt, dass dies mit einem reinen Präparate nicht der Fall ist. Es könnte allenfalls von einem Silbergehalt herrühren, doch ist ein solcher nicht wahrscheinlich, da das Silber bei der Fällung des Wismuths in Auflösung bleiben würde.

Die sauren Flüssigkeiten, welche bei der Darstellung des Wismuthniederschlags entstehen, enthalten noch viel Wismuth. Man gewinnt dasselbe wieder, indem man das Oxyd durch Aetzkalk oder kohlensaures Natron fällt und den Niederschlag mit schwarzem Fluss reducirt. Man kann das Wismuth auch mit Kochsalz als Chlorwismuth niederschlagen, und endlich die Lauge durch Abdampfen zur Krystallisation bringen.

Wp.

Magisterium, groses und kleines der Alchemisten, s. Alchemie.

Magistral wird der geröstete Schwefel- und Kupferkies genannt, welchen man in Mexico bei der Silbergewinnung durch Amalgamation in Anwendung bringt (vergl. den Art. Amalgamation).

Wp.

Magistralformel, von *magister*, Meister, nennt man die von Aerzten in Receptform gegebenen Vorschriften zur Bereitung von Arzneien.

Wp.

Magma heisst eine jede breiartige, teigige Masse von steifer Consistenz.

Wp.

Magnesia — Magnesiumoxyd, Talkerde, Bittererde. — Alkalische Erde.

Formel: MgO . — Atomgewicht: 250 (Scheerer u. Marchand).

Zu Ende des siebenzehnten Jahrhunderts wurde zuerst das schwefelsaure Salz (Bittersalz) in Mineralquellen (Epsom) entdeckt und darauf gezeigt, dass man es ebenfalls aus der Mutterlauge des Seesalzes und Salpeters erhalten könne. Hoffmann machte 1722 bekannt, dass in der Magnesia alba, unter welchem Namen ein Geheimmittel von Rom aus in den Handel gebracht wurde, eine neue, von der Kalkerde verschiedene, alkalische Erde enthalten sey, die auch einen Bestandtheil des Bittersalzes ausmache. Blach, Marggraf und Bergmann¹⁾ bestätigten später diese Angabe. — In der Natur findet sich die Magnesia besonders an Kieselsäure oder Kohlensäure gebunden im Talk, Dolomit,

¹⁾ Bergmann opuscula, Bd. I, S. 363.

Magnesit, als Schwefelsäure Magnesia in vielen Salzquellen (zu Saidschitz, Sedlitz, Epsom), als Chlormagnesium im Meerwasser und in Salzquellen. Die phosphorsaure Magnesia ist ein Bestandtheil der Knochen.

Die Magnesia wird erhalten durch Glühen des Hydrats oder des kohlensauren Salzes in einem Tiegel. Sie bildet ein weißes, lockeres Pulver, schmilzt nur vor der Knallgaslampe und im Kreise einer sehr kräftigen Volta'schen Säule zu einer Fritte, die Glas ritzt; in kaltem und heißem Wasser ist sie fast unlöslich, verbindet sich aber damit zu einem Hydrat; sie ist geruch- und geschmacklos, bläut nasses, schwach geröthetes Lackmuspapier, und zieht in feuchter Luft Kohlensäure und Wasser an; wenn letzteres fehlt, bleibt sie selbst in reinem Kohlensäuregas unverändert. Die Magnesia wirkt nicht ätzend, soll jedoch kaustisch wie Kalk werden, wenn man sie lange und sehr stark glüht. In Säuren ist sie leicht löslich; nur wenn sie der stärksten Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt ist, löst sie sich sehr langsam auf. Das specif. Gew. der stark geblühten Magnesia ist: 3,644 (Rose). In England wird von einigen Fabrikanten eine Magnesia dargestellt, die ein größeres specif. Gew. hat, mit Wasser übergossen kein Hydrat bildet und bedeutend schwerer in Säuren löslich ist; ihre Bereitung wird geheim gehalten. — Magnesiahydrat kommt in der Natur vor als Brucit und wird künstlich erhalten durch Uebergießen der Magnesia mit Wasser, oder durch Fällen eines aufgelösten Bittererdesalzes mit Kali oder Natron. Das künstliche ist ein weißes Pulver, bei 100° getrocknet eine halbdurchsichtige, sehr spröde Masse. Noch unter der Glühhitze verliert es alles Wasser. Lp.

Magnesia alba. — Magnesia, *magnesia hydrica carbonica*, *magnesia carbonica*.

Formel: $MgO \cdot HO + 3(MgO \cdot CO_2 + HO)$.

Eine sehr verdünnte, kochende Lösung von Schwefelsäurer Magnesia wird durch eine ebenfalls kochende und verdünnte Lösung von Kohlensäurem Kali oder Natron gefällt. Bei Anwendung von Kohlensäurem Natron zur Fällung muss etwas Schwefelsäure Magnesia im Ueberschuss bleiben, bei Anwendung von Kohlensäurem Kali kann letzteres vorwalten. Das Sieden der Flüssigkeit mit dem Niederschlag wird einige Zeit fortgesetzt, dann jene durch Decantiren entfernt und noch mehrere Mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag bringt man auf Leinwandfilter, lässt die Mutterlauge abtropfen und darauf von porösen Körpern — Gypsplatten oder Backsteinen — noch möglichst viel einsaugen; zuletzt wird der Niederschlag in gelinder Wärme vollständig getrocknet. — Das auf diese Weise oder nach einem ähnlichen unwesentlich modificirten Verfahren erhaltene Präparat ist die unter dem Namen: *Magnesia alba* im Handel vorkommende und hauptsächlich zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Substanz. Sie bildet eine zusammenhängende, sehr zerreibliche, leichte, schneeweiße Masse, von der oben angeführten Zusammensetzung. Findet man die käufliche *Magnesia alba* nicht von dieser Zusammensetzung, so hat dieses seinen Grund darin, dass das Kochen des Niederschlags mit der Flüssigkeit nicht lange genug fortgesetzt ist; sie kann dann von den Verbindungen der Kohlensäuren Magnesia mit Magnesiahydrat beigemengt enthalten, welche schon (Bd. IV, S. 499) im Artikel »Kohlensäure Magnesia« unter 3 angeführt sind. — Verunreinigungen können durch nicht genügendes Auswaschen des Niederschlags herbeigeführt seyn. Kohlensäure Alkalien lassen sich

an der stark alkalischen Reaction des Präparats erkennen; schwefelsaure Alkalien und schwefelsaure Magnesia lassen sich durch Wasser ausziehen und durch Fällung der abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbarium nach Zusatz von Salzsäure leicht nachweisen. Die *Magnesia alba* muss sich vollständig in verdünnter Salpetersäure lösen; bleibt ein Rückstand, so kann dieser Kieselerde oder Gyps seyn; Kalk kann von Anwendung von kalkhaltigem Wasser bei der Darstellung derselben herrühren und wird erkannt, wenn man die salpetersaure Lösung mit Ammoniak sättigt, Salmiak und dann oxalsaures Kali zufügt; diese Lösung darf auch nicht von salpetersaurem Silberoxyd (Chlor) und Chlorbarium (Schwefelsäure) getrübt werden. Ein Eisengehalt färbt die *Magnesia alba* beim Glühen gelb; enthält sie Mangan, so wird sie bei gleicher Behandlung bräunlich.

Lp.

Magnesiahydrat s. Magnesia.

Magnesiasalze. Die Magnesiasalze zeichnen sich im Allgemeinen durch einen widerlich bitteren Geschmack aus. Die neutralen Salze lassen Lackmuspapier unverändert. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure ganz oder theilweise, wenn diese flüchtig ist. Die in Wasser gelösten Magnesiasalze werden vollständig gefällt durch Kali oder Natron, unvollständig durch Ammoniak. Die fixen kohlensauren Alkalien fallen in der Kälte nur wenig basisch kohlensaure Magnesia, aber beim Kochen wird sie fast vollständig niedergeschlagen, ein kleiner Theil bleibt jedoch im überschüssigen kohlensauren Alkali und in dem neugebildeten (schwefelsauren, salzsauren oder salpetersauren) Alkalisalz immer gelöst. Kohlensaures Ammoniak fällt nach einiger Zeit kohlensaure Magnesia, wenn nur wenig, kohlensaure Ammoniak-Magnesia, wenn ein Ueberschuss von dem Ammoniaksalze angewandt wurde. Besonders charakteristisch ist die Eigenschaft der Magnesia, mit Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden, die in Wasser löslich sind, wenn auch das Magnesiasalz für sich darin unlöslich ist. Der durch die fixen und kohlensauren Alkalien, durch oxalsaures Kali etc. in einer Magnesia-Lösung entstandene Niederschlag löst sich daher wieder, wenn man Salmiak zur Flüssigkeit setzt, oder er entsteht gar nicht, wenn die Lösung zuvor damit gemischt wurde. Eine Ausnahme hiervon macht allein die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die in Wasser und noch mehr in solchem, welches freies Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, sehr unbedeutend löslich ist. Zur Erkennung der Magnesia in ihren Salzen benutzt man deshalb den weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher entsteht, wenn ihre Lösungen mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt werden.

Fällt man ein Gemisch von Kobaltchlorid und Magnesiumchlorür durch Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der diese Farbe beim Auswaschen behält; er enthält nicht ganz 10 Proc. Magnesia, löst sich nicht in kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, leicht in Salmiak mit schmutzgelber Farbe; er ist daraus durch Kali fällbar; beim Glühen wird er schwarzgrau.

Die Magnesia, so wie ihre Salze färben sich, mit Kobaltsolution befeuchtet und vor dem Löthrohr stark geglüht, rosenroth.

Lp.

Magnesiaseife heisst der durch Fällung einer gewöhnlichen Seifenlösung mit Magnesiasalzen entstehende Niederschlag, eine Verbindung der Talgsäuren (Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure) mit Magnesia. S. Seife.

Magnesit, Magnesitpath, heißt die natürlich vorkommende neutrale kohlen-saure Talkerde, $MgO \cdot CO_2$. An einigen Orten, namentlich zu Frankenstein in Schlesien, findet sich dieselbe fast chemisch rein, nicht einmal durch eine Spur Kalkerde verunreinigt. Die Zusammensetzung einiger unreineren Varietäten wurde gefunden, wie folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure Talkerde . . .	89,70	87,78	84,79	82,91	82,89
Kohlensaures Eisenoxydul . .	8,02	10,54	13,82	15,59	16,97
Kohlensaures Manganoxydul . .	2,44	0,90	0,69	1,19	0,78
	100,16	99,22	99,30	99,69	100,64

I. Magnesit von Hall in Tyrol, nach Stromeyer; II. M. vom St. Gotthardt, nach demselben; III. M. vom Zillerthale, nach demselben; IV. M. vom Pfitschthale, nach Magnus; V. M. vom Fassathale, nach Stromeyer. Durch seine Reinheit ausgezeichnet ist der Magnesit von Snarum in Norwegen. Derselbe besteht aus:

Kohlensäure	51,8841
Talkerde	47,3299
Eisenoxydul	0,7860
	<hr/> 100,0000

Noch reiner ist der Magnesit von Frankenstein, welcher nur 0,009 Procent fremde Beimischungen enthält:

Kohlensäure	52,3533
Talkerde	47,6377
Beimischungen	0,0090
	<hr/> 100,0000

Diese Beimischungen — von 34,646 Grm. Magnesit wurden noch nicht ganz 0,003 Grm. erhalten — bestanden aus Spuren von Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure. Der Magnesit von Snarum enthält, außer den oben angeführten Bestandtheilen, gewöhnlich noch eine geringe Menge chemisch gebundenen Wassers, noch nicht ganz 0,5 Procent, welches hauptsächlich daher zu rühren scheint, dass das kohlen-saure Eisenoxydul sich zum Theil in Eisenoxydhydrat umgewandelt hat¹⁾. Ein Magnesit aus Griechenland besteht, nach Brunner's Analyse²⁾, aus 51,026 Talkerde, 49,492 Kohlensäure nebst Spuren von Thonerde und Eisenoxyd, was wohl auf einem Irrthume beruhen dürfte. — Der Magnesit kommt amorph, krystallinisch und zu Krystallen ausgebildet vor. Letztere, welche stets die Form eines Rhomboëders besitzen, finden sich besonders in Tyrol. Der Magnesit von Snarum bildet krystallinische Massen, spaltbar nach den Flächen eines Rhomboëders, dessen Polkantenwinkel, nach Breithaupt's Messung, $107^\circ 28\frac{1}{2}'$ beträgt. Der Polkantenwinkel des reinsten Kalkspathes (des isländischen Doppelspathes) ist $= 105^\circ 5'$. Kohlensäure Magnesia und kohlen-saurer Kalk sind also eigentlich nicht als isomorph, sondern nur als homöomorph anzusehen. Der Frankensteiner Magnesit — dem Anscheine nach ein Absatz aus früher vorhandenen Quellen, welche ihren Magnesia-Gehalt aus Serpentin und anderen talkerdereichen Gesteinen auf-

¹⁾ Marchand und Scheerer über das chemische Aequivalent des Magnesiums: Erdmann's Journ., Bd. L, S. 385. — ²⁾ Ebendasselbst Bd. XLVI, S. 96.

genommen haben mögen — kommt nur amorph vor. Interessant ist das verschiedene Verhalten des krystallinischen und des amorphen Magnesits gegen Säuren; während letzterer von starken Mineralsäuren ziemlich leicht aufgelöst wird, zeigt sich ersterer darin äusserst schwierig löslich. Um ihn zu lösen, muss man ihn sehr fein pulvern und mit heisser Säure behandeln. Größere Stücke werden fast gar nicht angegriffen. Bei dieser schwierigen Austreibung der Kohlensäure durch eine stärkere Säure ist es merkwürdig, dass der Magnesit, wie Marchand und Scheerer fanden (loc. cit.), bereits bei einer unter 300° C. liegenden Temperatur einen kleinen Theil seiner Kohlensäure entweichen lässt. Es scheint, dass jedem höheren Hitzgrade eine gewisse Menge der ausgetriebenen Kohlensäure entspricht. Vollständig kann dieselbe, selbst durch Weifsglühhitze, nicht entfernt werden. So z. B. gaben 27,8128 Grm. Frankensteiner Magnesit (woraus durch Trocknen bei 230° C. bereits 0,0183 Grm. Kohlensäure entwichen waren) nach einstündigem Aussetzen einer der Weifsgluth nahen Temperatur 13,2730 Grm. Magnesia, welche noch 0,0166 Grm. Kohlensäure enthielten. — Das specif. Gew. des krystallinischen (Srarumer) Magnesits fand Breithaupt = 3,017, das des amorphen (schlesischen?) = 2,905. Die verschiedene Art der Atomgruppierung in beiden Species wird also auch durch die specifischen Gewichte derselben angedeutet. — Magnesite von der Art der Frankensteiner sind nicht allein sehr geeignet zur Darstellung reiner Kohlensäure, besonders für Fabriken künstlicher Mineralwässer (indem sie eine von Schwefelwasserstoff und anderen übelriechenden Substanzen freie Kohlensäure liefern), sondern sie sind auch das vortrefflichste Material zur Darstellung reiner Magnesiasalze, deren Nebengewinn man auf jenen Fabriken mit der Anwendung zur Kohlensäure-Entwicklung zu verbinden pflegt.

Th. S.

Magnesitpath s. Magnesit.

Magnesium — Magnium, Talcium. Metallisches Radical der Magnesia (s. d.). Zuerst von H. Davy, dann von Bussy¹⁾ und Liebig²⁾ dargestellt. — Zeichen: Mg. — Atomgewicht: 150³⁾ (Vorkommen, vergl. Magnesia).

Die Darstellung des Magnesiums gelingt am besten auf die Weise, dass man auf den Boden einer geraden am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, welche 3 bis 4 Linien im Durchmesser hat, erbsengroße Stücke von Kalium und darauf Stücke von wasserfreiem Chlormagnesium bringt, das letztere zwischen Kohlen zu Schmelzen erhitzt und nun das flüssig gewordene Kalium durch Neigen der Röhre durch das Chlormagnesium laufen lässt, wobei die Reduction unter Lichtentwicklung vor sich geht. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, welches Magnesium in Form kleiner Metallkugeln zurücklässt. — Es ist silberweifs, sehr glänzend und hart, lässt sich hämmern und feilen. Unter einer Decke von Chlorkalium schmilzt es bei einer Temperatur zusammen, welche den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. In trockener Luft hält es sich unverändert, in feuchter überzieht es sich langsam mit einer Oxydschicht. In kaltem und heissem

¹⁾ Journ. de chim. méd. 1830, März, S. 141. — ²⁾ Annal. der Physik, Bd. XIX, S. 137. — ³⁾ Journ. für prakt. Chemie, Bd. L, S. 385.

Wasser ist es unveränderlich, in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, in concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. An der Luft erhitzt verbrennt es mit lebhaftem Glanze zu Magnesia. In Chlorgas entzündet es sich von selbst.

Lp.

Magnesium, Bestimmung und Trennung desselben von andern Metallen. Ist die zu bestimmende Magnesia ohne eine andere feuerbeständige Base mit einer flüchtigen Säure in Lösung vorhanden, so kann diese mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und in einem Tiegel zum schwachen Rothglühen erhitzt werden. Der Rückstand ist wasserfreie schwefelsaure Magnesia, die im bedeckten Tiegel rasch gewogen werden muss, da sie Wasser aus der Luft anzieht. Bei Gegenwart von Ammoniak ist dieses vor Zusatz der Schwefelsäure durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes zu entfernen, weil das schwefelsaure Ammoniak vor der Verflüchtigung schmilzt und durch Spritzen leicht Verlust verursacht. — Magnesiahydrat, kohlen-saure Magnesia und die Salze der Magnesia mit organischen Säuren werden durch Glühen, letztere bei Luftzutritt, in reine Magnesia verwandelt, die man als solche wiegt. Aus allen Magnesia-salzen, in wässriger oder saurer Lösung, kann die Magnesia dadurch vollständig gefällt werden, dass man zu der (nicht zu verdünnten) Lösung Ammoniak im Ueberschuss und phosphorsaures Natron setzt, nach zwölfstündigem Stehen den Niederschlag abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht, dann trocknet und glüht. Der Niederschlag besteht aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia: $(2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}) \cdot \text{PO}_5 + 12\text{HO}$, nach dem Glühen bleibt pyrophosphorsaure Magnesia $(2\text{MgO} \cdot \text{PO}_2)$ zurück. Bei der Trennung der Magnesia von den übrigen Metalloxyden verdient die von den Alkalien und alkalischen Erden besondere Berücksichtigung, da die Oxyde der Metalle und eigentlichen Erden leicht nach bekannten Methoden mittelst Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Ammoniak entfernt werden können. — Kommen alle vier alkalischen Erden zugleich vor, so fügt man zur Lösung Salmiak und dann kohlen-saures Ammoniak, wodurch nur die kohlen-sauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk gefällt werden, alle Magnesia dagegen in der vom Niederschlage filtrirten Flüssigkeit enthalten ist. Wenn der Kalk fehlt, können Baryt und Strontian mittelst Schwefelsäure entfernt werden; ist dagegen neben der Magnesia nur Kalk vorhanden, so wird, nachdem Salmiak zugefügt ist, aller Kalk durch oxalsaures Ammoniak präcipitirt, welches die Magnesia ungefällt lässt.

In der Natur kommen häufig phosphorsaurer Kalk und phosphor-saure Magnesia zusammen vor (z. B. in den Knochen); man löst dieselben in Essigsäure, neutralisirt so viel wie möglich mit kohlen-saurem Natron, fällt die Kalkerde mit oxalsaurem Kali und aus dem Filtrat mit Ammoniak die Magnesia (als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia).

Hat man ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk mit schwefelsaurer Magnesia zu trennen, so erhitzt man dasselbe gelinde, wägt und dirigirt es mit einer gesättigten Gypslösung, von welcher nur die schwefel-saure Magnesia gelöst wird; den schwefelsauren Kalk bringt man auf ein Filter, trocknet dieses durch Pressen zwischen Fließpapier, verbrennt es und wägt; die Gewichts-differenz zwischen der angewandten

Menge beider Salze und dem schwefelsauren Kalk giebt die Quantität der schwefelsauren Magnesia an.

Sind aufer den alkalischen Erden auch fixe Alkalien vorhanden und zu bestimmen, so wird die Magnesia immer bei diesen zurückbleiben, nachdem Baryt, Strontian und Kalk auf den angeführten Wegen entfernt sind. — Bei Anwendung der folgenden beiden Methoden, müssen die Basen in Form von Chloriden vorhanden seyn. Ist dieses nicht der Fall, ist vielmehr Schwefelsäure das Fällungsmittel gewesen, so wird sie vollständig mit Chlorbarium und der Ueberschuss des Chlorbariums mit kohlsaurem Ammoniak ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze erhitzt. Man löst den Rückstand in wenig Wasser, mischt fein gepulvertes Quecksilberoxyd hinzu und verdampft. Das Quecksilberoxyd setzt sich dabei mit dem Chlormagnesium zu Chlorquecksilber und Magnesia um. Glüht man nun den Rückstand, so entweichen Chlorquecksilber und das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxyd, während die Chlorüre der Alkalien und Magnesia zurückbleiben, welche durch Wasser leicht zu trennen sind. Oder man übergießt die Chloride mit Wasser und kocht sie 10 Minuten lang mit Silberoxyd, noch besser mit kohlsaurem Silberoxyd, filtrirt heiß und wäscht mit heißem Wasser aus. In der filtrirten Flüssigkeit befinden sich nur die Alkalien und etwas Silbersalz; dieses entfernt man durch Salzsäure und gewinnt jene durch Abdampfen zur Trockne. Der Rückstand auf dem Filter wird mit etwas Salzsäure übergossen und aus der ablaufenden, Chlormagnesium enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. — Ohne diese drei Körper erst in Chloride zu verwandeln, kann man auch auf folgende Weise verfahren: Zur Lösung wird Ammoniak und Salmiak und dann phosphorsaures Ammoniak gesetzt, darauf aus der vom Magnesianiederschlag filtrirten Flüssigkeit die überschüssige Phosphorsäure mit Bleizucker in der Siedhitze ausgefällt und wieder filtrirt; zu der noch heißen Flüssigkeit fügt man kohlsaures Ammoniak, bis alles Blei gefällt ist und bestimmt im Filtrat die Alkalien wie gewöhnlich. — Sind die Magnesia und Alkalien an Schwefelsäure gebunden, so kann diese mit essigsaurer Baryterde entfernt werden; das Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand geglüht, woraus Wasser dann die kohlsauren Alkalien zieht, Magnesia und kohlsauren Baryt dagegen ungelöst lässt, die auf bekannte Weise getrennt werden können. Setzt man zur Lösung der schwefelsauren Magnesia und Alkalien Barytwasser, so ist neben dem schwefelsauren Baryt alle Magnesia als Hydrat im Niederschlage, deren Trennung dann mittelst verdünnter Schwefelsäure geschehen kann.

Lp.

Magnesiumbromür, MgBr. Man erhitzt ein Gemenge von Magnesia und Kohle in einem Porcellanrohre zum Glühen und leitet Bromdampf darüber. Das gebildete Magnesiumbromür findet sich theils in der Vorlage vom Gasstrom fortgerissen, theils am Ende des Porcellanrohres. Es ist eine weiße krystallinische Masse, in der Rothglühhitze schmelzbar und nicht flüchtig. An der Luft zerfließt es und löst sich in Wasser unter Erhitzung und Zischen. In concentrirter Lösung mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es sogleich Brom; in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure destillirt, geht Bromwasserstoffsäure über. — Eine Lösung von Magnesiumbromür — die auch aus Magnesia und Brom-

wasserstoffsäure dargestellt werden kann — liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, deren Zusammensetzung $MgBr + 6 aq.$ ist; beim Erhitzen zerfallen sie in Magnesia und Bromwasserstoffsäure. *Lp.*

Magnesiumchlorür, $MgCl$. Im Seewasser, vielen Mineralquellen und Salzsoolen enthalten.

Magnesia wird bei Rothglühhitze nur schwierig durch Chlor zerlegt, leichter geschieht dieses, wenn sie zuvor mit fein zertheilter Kohle gemengt wird. Man reibt Stärke und Magnesia innig zusammen, knetet mit Wasser einen Teig daraus und glüht diesen in kleinen Stücken in einem Tiegel stark durch. Die Stücke bringt man in ein Porcellanrohr, das zum Rothglühen erhitzt wird, während man zugleich Chlorgas hindurch leitet. Das gebildete Chlormagnesium schmilzt, läuft an den Wänden der Röhre herab und wird fest (Bussy¹). — Bequemer ist die von Döbereiner²) und Liebig³) angegebene Methode, nach welcher man eine Lösung von Magnesia in Salzsäure mit Salmiak versetzt und abdampft, und das trockene Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel trägt, den man so lange erhitzt, bis aller Salmiak vertrieben ist und das Ganze ruhig fließt. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, die im Bruche grofse, glänzende, dem Glimmer ähnliche Blättchen zeigt. Beim Glühen schmilzt es zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die in trockener Luft unverändert bleibt, in feuchter aber Dämpfe von Salzsäure ausstößt. Mit Wasser zusammengebracht, erhitzt es sich heftig und wird gelöst. — Eine Verbindung des Chlormagnesiums mit Wasser, $MgCl + 6 aq.$, erhält man, wiewohl schwierig, in Krystallen, wenn Magnesia in verdünnter Salzsäure gelöst und abgedampft wird. Sie krystallisirt in Nadeln und Säulen, schmeckt bitter und scharf; bei 106° fängt sie an Salzsäure zu verlieren, bei 119° schmilzt sie vollständig und verwandelt sich unter Verlust von Salzsäure und Wasser in ein Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium. Das Salz zerfließt an der Luft und ist auch in Weingeist leicht löslich. *Lp.*

Magnesiumcyanür⁴). Wässerige Blausäure löst gebrannte Magnesia langsam, frisch gefällte rasch. Das Salz ist nur in wässriger Lösung bekannt, da es sich beim Abdampfen durch die Wärme und durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. *Lp.*

Magnesiumfluorür⁵), $MgFl$. Bildet sich, wenn Magnesia oder kohlen saure Magnesia mit Fluorwasserstoffsäure übergossen wird, oder durch Fällung einer Lösung von Bittersalz mit Fluorkalium. Ein weisses, geschmackloses Pulver, das in Wasser und Säuren unlöslich ist und durch Glühen nicht zersetzt wird. *Lp.*

Magnesiumjodür, $MgI + aq.$ Durch Auflösen der Magnesia in Jodwasserstoffsäure und Abdampfen bekommt man es nur schwierig in Krystallen, die an der Luft zerfließen und sich beim Erhitzen in Magnesia und Jodwasserstoffsäure zersetzen. *Lp.*

Magnesiumoxyd, Magnesiumoxydhydrat, s. Magnesia.

¹) Journ. de chim. méd. 1830, März, S. 141. — ²) Schweigger's Journal, Bd. XXVIII, S. 90. — ³) Annalen der Physik, Bd. XIX, S. 137. — ⁴) Scheele opuscula, Bd. I, S. 163. — ⁵) Berzelius, Annalen der Physik, Bd. I, S. 22.

Magnesiumsulfhydrat¹⁾, $MgS \cdot HS$. Ist nicht in fester Form bekannt. Vermischt man Magnesiahydrat mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so kann man eine sehr concentrirte Lösung erhalten. Beim Abdampfen im Wasserstoffgase oder im luftleeren Raume fällt Magnesiumsulfuret nieder und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat wird ebenfalls Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Magnesiumsulfuret gefällt. Beim Kochen an der Luft entweicht alles Schwefelwasserstoffgas, während Magnesia zu Boden fällt. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Chlormagnesium mit Kaliumsulfhydrat, so findet eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt, Magnesiumsulfuret wird gefällt und in der Flüssigkeit befinden sich Chlorkalium und Magnesiumsulfhydrat, woraus sich in der Kälte nur Krystalle von Chlorkalium absetzen.

Lp.

Magnesiumsulfoeyanür²⁾, $Mg \cdot Cy S_2 + 4 aq$. Durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlenaurer Magnesia zu erhalten. Nach dem Abdampfen über Schwefelsäure krystallisirt es in nicht bestimmbarer Form; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Von einem Wassergehalt kann es ohne bedeutende Zersetzung nicht befreit werden. Wird es, so weit wie möglich davon befreit, einer höhern Temperatur ausgesetzt, so schmilzt es unter Aufblähen und bräunt sich. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Stickgas wird es endlich fest und pulverig, es löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser, welches kohlenaurer Magnesia zurücklässt und Schwefelmagnesium aufnimmt.

Lp.

Magnesiumsulfuret³⁾, MgS . Schmilzt man Magnesium oder Magnesia mit Schwefel zusammen, so verflüchtigt sich dieser, ehe eine Verbindung vor sich geht. Bittersalz mit Kohle gemengt oder für sich in einem Kohlentiegel geglüht, giebt nur wenig Magnesiumsulfuret. Beim Kochen von Magnesiumsulfhydrat in einer Retorte, auch wenn diese Verbindung oder eine concentrirte Lösung von Magnesiumchlorür mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat vermischt wird, fällt Magnesiumsulfuret mit Wasser verbunden in Form einer graulichen, schleimigen Masse nieder, die sich in Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löst. Wird Bittersalz mit Schwefelbarium gefällt, so bekommt man Lösungen von Magnesiumsulfuret; die Lösung ist gelb, wenn man fünffach-Schwefelbarium zur Fällung anwendet.

Lp.

Magnet. Natürlicher und künstlicher Magnet; Stahlmagnet; Elektromagnet (s. Magnetismus).

Magneteisenstein, Magneteisen (*Fer oxydulé — magnetic iron-ore*) hat, nach den Analysen von Berzelius, Karsten u. A., die Zusammensetzung $FeO \cdot Fe_2O_3$, entsprechend 72,4 Eisen und 27,6 Sauerstoff, oder 68,97 Eisenoxyd und 31,03 Eisenoxydul. Den derben Varietäten des Magneteisens ist zuweilen etwas Eisenglanz beigemengt,

¹⁾ Berzelius, Annalen der Physik, Bd. VI, S. 442. — ²⁾ Meitzendorff, Annalen der Physik, Bd. LVI, S. 71. — ³⁾ Berzelius, Annalen der Physik, Bd. VI, S. 442.

wodurch die Analyse ein von dem angegebenen Verhältniss mehr oder weniger abweichendes Resultat giebt. Mitunter dürfte der Grund dieser Abweichungen aber auch in dem analytischen Verfahren liegen, da die genaue Bestimmung der relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul keineswegs leicht ist. In anderen Magneteisensteinen tritt Titaneisen als Beimengung auf; es scheint deren aber auch zu geben, in welchen das Titanoxyd einen Theil des Eisenoxyds vertritt. Dies ergibt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.
Titanoxyd . . .	8,69	10,39
Eisenoxyd . . .	61,27	59,28
Eisenoxydul . . .	31,80	29,07
	<hr/>	<hr/>
	101,76	98,74

I. Magneteisen aus dem zersetzten Basalt des Virneberges bei Rheinbreitenbach, nach Rhodius¹⁾; II. sogenanntes schlackiges Magneteisen aus dem Basalt von Unkel, nach Rammelsberg. Das directe Resultat der ersten Analyse ergab nämlich 9,63 Titansäure und 94,12 Eisenoxyd, das der zweiten 11,51 Titansäure, 48,07 Eisenoxyd und 39,16 Eisenoxydul. Daraus wurden die obigen Zusammensetzungen berechnet. Die von Rammelsberg angewendete analytische Methode führt eine etwas zu hohe Bestimmung des Eisenoxydgehaltes mit sich. Genth²⁾ analysirte einen magnetischen Eisenmulm (durch Einwirkung des Basalts auf Spatheisenstein entstanden) von der Grube Alte Birke bei Siegen und fand darin 66,20 Eisenoxyd, 13,87 Eisenoxydul, 17,00 Manganoxydul, 0,09 Kupferoxyd und 1,75 Sand nebst anderen Beimengungen. Dies wäre also ein Magneteisenstein von der Formel $(\text{FeO}, \text{MnO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Magneteisensteine vorkommen, in denen Fe_2O_3 und FeO durch noch andere Substanzen, als Ti_2O_3 und MnO , theilweise ersetzt sind; besonders dürfte man hierbei seine Aufmerksamkeit auf NiO zu richten haben. In dem Siegener Eisenmulm hat Schnabel³⁾ Spuren von Kobalt gefunden, sowie in einem Magneteisen von Altenberg im sächsischen Erzgebirge Kersten⁴⁾ eine kleine Menge Chromoxyd. — Das Magneteisen krystallisirt in Formen des Tesseralsystems. Am häufigsten kommt es in Octaëdern vor, welche nicht selten mit anderen holoëdrischen Gestalten combinirt sind. Spaltbar nach den Flächen des Octaëders, in sehr verschiedenem Grade der Vollkommenheit. Von muscheligen bis unebenem Bruch. Härte: theils geringer, theils grösser als die des Feldspathes. Specif. Gew. = 4,9—5,2. Undurchsichtig, metallglänzend, eisenschwarz in verschiedenen Nüancen. Strich: schwarz. Wird vom Magnete angezogen und ist mitunter attractorisch magnetisch. In feingepulvertem Zustande wird der Magneteisenstein von erhitzter Salzsäure ziemlich leicht gelöst; wendet man eine unzureichende Säuremenge an, so wird vorzugsweise Eisenoxydul extrahirt, während ein bräunlich eisenoxydreicher Rückstand bleibt. Vor dem Löthrobre verhält er sich, wenn er frei von Beimischungen ist, wie reines Eisenoxyd. — Der Magneteisenstein wird in grosser Verbreitung angetroffen. Er findet sich besonders in Lagern und Stöcken.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 218. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 277. — ³⁾ Rammelsb. Handwörterb. Suppl. IV, S. 147. — ⁴⁾ Erdm. Journ. Bd. XXXI, S. 106.

Wenn er auch an einigen Orten in mehr oder weniger gangförmigen Massen auftritt, so scheint er doch stets von gleichzeitiger Bildung mit der ihn umgebenden Gebirgsart zu seyn. Bei Arendal in Norwegen kommt Magneteisenstein vor, welcher bruchstückartige Partien von Granat und Hornblende einschließt. Bei näherer Untersuchung ergibt sich aber, dass auch hier nur eine gleichzeitige Bildung stattgefunden hat¹⁾. In vielen Gebirgsarten kommt Magneteisen fein eingesprengt vor; in einigen, wie namentlich im Basalt und Dolerit, tritt er als wesentlicher Gemengtheil auf. Sehr häufig findet er sich im Talkschiefer, Chloritschiefer und Serpentin. Nicht immer aber rührt ein geringer Magnetismus einer Gebirgsart von eingesprengtem Magneteisen her, sondern hat seinen Grund in anderen eisenhaltigen Gemengtheilen derselben²⁾. An mehreren Orten hat man Pseudomorphosen von Eisenoxyd (Eisenglanz) nach Magneteisen angetroffen, welche durch oxydirende Einwirkungen aus letzterem entstanden sind³⁾. — Der Magneteisenstein ist eins der wichtigsten Eisenerze. Besonders in Schweden und Norwegen kommt er in großer Menge und Verbreitung vor. Aus den Erzen von Dannemora, Arendal u. s. w. wird ganz vorzügliches Stabeisen und ausgezeichneter Stahl gewonnen. — Die Bildung von krystallisirtem Magneteisen bei verschiedenen Hüttenprocessen ist neuerlich mehrfach beobachtet worden, namentlich beim Rösten von Spatheisenstein und beim Verschmelzen von Eisenerzen im Hohofen⁴⁾. Kleine Octaëder von Magneteisen (etwa von der Größe eines Senfkorns) fanden sich auf der Herdsohle eines Flammofens, in welchem man zu Freiberg die kupfer- und eisenreichen Rückstände von der Silberextraction auf Schwarzkupfer verschmolzen hatte. Der von der Extraction herrührende Kochsalzgehalt dieser Rückstände dürfte hierbei mitwirkend gewesen seyn. *Th. S.*

Magnetismus, ist der Name einer Eigenschaft, oder eines eigenthümlichen Zustandes, welchen viele Körper unter günstigen Umständen annehmen können. Körper, die in diesen Zustand getreten sind, geben es durch eine wechselseitige Wirkung, Anziehung oder Abstofsung, zu erkennen, die sich schon in der Entfernung äußert und mit der elektrischen Anziehung und Abstofsung einige Aehnlichkeit hat.

Vor nicht langer Zeit kannte man den Magnetismus nur als die Eigenschaft einiger weniger Körper: des Eisens, des Nickels, des Kobalts, so wie mehrerer Verbindungen dieser Stoffe. Jetzt weiß man aber, dass die Ursache dieses Zustandes eine fast eben so allgemein verbreitete und nicht weniger einflussreiche Naturthätigkeit ist, wie die Elektrizität.

Einige Körper, insbesondere unter den niederen Verbindungsstufen des Eisens, wie Magneteisenstein, zeigen sich zuweilen schon bei ihrem natürlichen Vorkommen magnetisch, und werden deshalb natürliche Magnete genannt. Bei ihnen wurde der Magnetismus zuerst, schon im Alterthum wahrgenommen. Auch das metallische Eisen ist selten ganz frei von Magnetismus. Ein kräftiger Magnetismus des Eisens muss jedoch immer erst künstlich hervorgerufen werden. Einmal vor-

¹⁾ Th. Scheerer in v. Leonh. Jahrb. 1843, S. 651. — ²⁾ Delesse, sur le pouvoir magnetique des roches, Ann. d. mines, 4 sér., T. 14, p. 81. — ³⁾ Blum's Pseudomorphosen, S. 32. — ⁴⁾ Hausmann, Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde; Abhandl. im 4. Bde. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen.

handen, zeigt er sich in hartem und insbesondere in solchem Eisen, das in geringem Verhältnisse fremde Beimengungen enthält, am haltbarsten. Vor allen andern Körpern zeichnet sich der gehärtete Stahl durch seine Fähigkeit aus, einen dauernden und zugleich kräftigen magnetischen Zustand anzunehmen. Künstliche Magnetstäbe werden deshalb gewöhnlich aus gehärtetem Stahl gefertigt; daher *Stahlmagnete*.

Man erkennt einen Magneten sogleich aus seiner Eigenschaft: Eisenfeile und bei größerer Stärke der magnetischen Beschaffenheit selbst größere Eisenstücke anzuziehen und bei eintretender Berührung festzuhalten. Hängt man einen Stab von weichem Eisen in seinem Mittelpunkte so auf, dass er in wagerechter Lage um diesen Punkt herum leicht beweglich ist, und nähert man demselben einen Magnet, so wird dasjenige Ende des Stabs, welches gerade dem Magnete zunächst steht, schon aus beträchtlicher Entfernung angezogen und dadurch der Stab in eine schwingende Bewegung versetzt.

Diese Wirkungen der Magnete auf Eisen äufsern sich nicht nur durch die meisten andern Körper fast ungeschwächt hindurch, wie durch Luft, Glas, Papier, Holz etc., sondern auch durch den leeren Raum.

An gewissen Stellen der Magnetstäbe zeigt sich ihre eigenthümliche Kraft in auffallend größerer Stärke als an allen übrigen. Man nennt sie *Pole*. Gewöhnlich hat ein Magnetstab zwei Pole, die in geringer Entfernung von seinen Enden liegen, aber niemals die Endpunkte selbst sind. Von den Polen gegen die Mitte hin nimmt die magnetische Kraft rasch ab, und in der Mitte selbst oder nahe daran findet sich eine Zone rings um den Stab, welche gar keine magnetische Wirksamkeit äufsert. Sie wird: *neutrale Zone*, oder auch: *magnetischer Aequator* genannt. Eine die beiden Pole verbindende gerade Linie heißt: *magnetische Axe*.

Zuweilen haben Magnete mehr als zwei Pole, sogenannte *Zwischenpole*, oder *Folgepunkte*. Sie können sich an sehr verschiedenen Stellen der Stäbe und in sehr verschiedenen Abständen von der Mitte, ja im Mittelpunkte selbst vorfinden. Man entdeckt sie leicht; denn Eisenfeile über den Magnet gestreut häuft sich an denselben zu einem dichten borstigen Barte. Am anschaulichsten lässt sich die Lage der Pole machen, wenn man einen Glasstreifen von der Länge des Magnetstabes auf diesen legt, dann Eisenfeile mittelst eines Siebs gleichförmig darüber ausbreitet und mehrmals mäfsig anstößt. Die Feilspäne ordnen sich dadurch zu Strahlen, die von je zweien Polen nach allen Richtungen ausgehend sich gegen einander biegen und zum Theil so in einander verlaufen, dass dadurch geschlossene Bögen entstehen.

Eine magnetische Stahlnadel und im Allgemeinen jeder Magnetstab mit zwei Polen, der um einen festen Punkt oder um eine feste Axe herum beweglich ist, wird *Magnetnadel* genannt. Magnetnadeln, sich selbst überlassen, nehmen eine bestimmte Richtung an, in welche sie, daraus entfernt, nach einer Reihe von Schwingungen immer wieder zurückkehren.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln richten sich ungefähr von Norden nach Süden. Ihr nach Norden gerichtetes Ende pflegt man dann ihren *Nordpol*, das nach Süden gerichtete ihren *Südpol* zu nennen. Eine Ebene, welche man sich durch die magnetische Axe der ruhenden Nadel und zugleich durch den Mittelpunkt der Erde gelegt

denkt, heißt der magnetische Meridian des Orts, wo sich die Nadel befindet.

Der magnetische Meridian eines Orts fällt mit seinem geographischen Meridian gewöhnlich nicht zusammen. Der Winkel, welchen beide Ebenen bilden, heißt die Abweichung (Declination). Dieser Winkel ändert sich mit dem Beobachtungsorte und ist auch an ein und demselben Orte sehr merklichen Schwankungen unterworfen; nicht nur im Laufe der Jahre und Jahrhunderte (säculäre Schwankungen), sondern täglich und stündlich (Variationen der Declination).

Die täglichen Schwankungen treten im Allgemeinen sehr regelmäsig ein. Der Nordpol der horizontalen Nadel geht in Europa von $1\frac{1}{4}$ Uhr Nachmittags bis zum andern Morgen 7 bis 8 Uhr von Westen gegen Osten und kehrt dann von 8 Uhr Morgens bis Nachmittags nach Westen zurück. Diese Bewegung geschieht in derselben Weise in jedem Monate des Jahres, nur ist sie im Sommer etwas gröfser als im Winter. Ein ähnliches Verhalten hat man auch in Nordamerika und überhaupt in mittleren Breiten auf der nördlichen Halbkugel wahrgenommen. In mittleren Breiten der südlichen Erdhälfte treten aber gleichzeitig gerade die entgegengesetzten Schwankungen ein. Ihre Ursache kennt man bis jetzt eben so wenig wie die der säculären Schwankungen.

Die absolute Gröfse der täglichen Schwankungen beträgt in der Regel nur wenige Minuten. Zuweilen wird sie jedoch durch unregelmäßige Einflüsse (Störungen) sehr auffallend und plötzlich vergrößert. Sehr bemerkenswerth ist der den regelmäßigen Gang der Magnetnadel störende Einfluss des Nordlichts.

Die Declination ist gegenwärtig im westlichen Deutschland 22 bis 20° westlich und vermindert sich nach den Ostgränzen von Deutschland hin bis unter 17°. In Berlin betrug sie im Jahre 1840: 17° 5', in Göttingen 18° 38'. In ganz Europa, im südwestlichen Asien, so wie in ganz Afrika und den östlichen Theilen von Nord- und Südamerika ist sie westlich. Dagegen im ganzen übrigen Theile von Amerika, so wie im gröfsten Theile des übrigen Asiens, mit Ausnahme eines Theils des östlichen Sibiriens und östlichen Chinas, findet man eine östliche Abweichung der Magnetnadel. Die Gränzen der östlichen und westlichen Abweichung bilden Linien ohne Declination. Linien, durch welche man Orte gleicher Declination an der Oberfläche der Erde verbindet, werden isogonische Linien genannt.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln, die mittelst eines getheilten Kreises den Ablenkungswinkel der Nadel erkennen lassen, werden Declinations-Boussolen oder Compasse genannt. Sind sie aber besonders bestimmt, die absolute Declination oder deren Variationen zu messen und zu diesem Zweck mit feineren Messhülfsmitteln versehen, so nennt man sie Declinatorien.

Wenn eine Magnetnadel genau in ihrem Schwerpunkte aufgehängt wird und nach allen Richtungen frei beweglich ist, so nimmt ihre magnetische Axe an den meisten Orten der Erde keine wagerechte Stellung an, sondern neigt sich in der Ebene ihres Meridians mehr oder weniger beträchtlich gegen den Horizont. Dies ist die Neigung oder Inclination der Magnetnadel.

Nur an gewissen Punkten unfern des Erdäquators behauptet die Magnetnadel eine wagerechte Lage. Diese Punkte bilden eine geschlos-

sene krumme Linie, welche rings um die Erde herum läuft und den Aequator an zwei Stellen durchschneidet. Man nennt sie den magnetischen Erdäquator. Nördlich von dieser Linie senkt sich das nördliche Ende und südlich das südliche Ende, mehr und mehr je weiter man sich von dem Aequator entfernt. Im mittleren Deutschland beträgt die Neigung 68° . Auf einem Punkte der Erde unter $70^\circ 5' N. B.$ und $263^\circ 14' Länge$, östlich von Greenwich, stellt sich die Inclinationsnadel senkrecht, ihren Nordpol abwärts gekehrt. Auf einem zweiten Punkte, ungefähr unter $68^\circ S. B.$ und $146^\circ Länge$, stellt sie sich ebenfalls senkrecht, jedoch ihr südliches Ende abwärts gekehrt. Diese beiden Punkte sind die magnetischen Erdpole. Eine wagerecht schwingende Magnetnadel ist über diesen Punkten völlig richtungslos (astatisch). Linien an der Erdoberfläche, durch welche man die Orte gleicher Neigung verbunden denkt, heißen isoklinische Linien.

Wird irgend einer der Pole eines Magnetstabs der Magnetnadel von der Seite genähert, so entfernt sie sich aus der Ebene des magnetischen Meridians, indem sie einen ihrer Pole dem genäherten des Magnets zuwendet. Nach einer Reihe von Schwingungen erhält sie (bei unveränderter Lage des Magnets) zuletzt eine neue Gleichgewichtslage, in die sie, daraus entfernt, immer wieder zurückkehrt. Kehrt man hierauf den Magnetstab herum, so ändert auch die Nadel ihr Stellung, so dass derjenige ihrer Pole, welcher sich vorher dem einen Ende des Stabs zu nähern suchte, sich jetzt von dem entgegengesetzten Ende zu entfernen strebt.

Wird der eine Pol einer Magnetnadel dem entgegengesetzt gerichteten einer andern, nämlich das nördliche Ende der einen dem südlichen der andern genähert, so ziehen sie einander an. Dagegen die gleichgerichteten Pole stoßen sich ab. Nähert man einer Magnetnadel, die unter dem Einflusse des einen Pols eines Magnetstabs steht, von derselben Seite den entgegengesetzten Pol eines andern eben so kräftigen oder kräftigeren Magnets, so kehrt die vorher aus ihrer natürlichen Gleichgewichtslage herausgetretene Nadel wieder in dieselbe zurück. Die Magnetpole sind also nicht nur der Lage nach, sondern auch hinsichtlich ihrer Wirkungen einander entgegengesetzt. Entgegengesetzte Magnetpole vermögen ihre Wirksamkeit nach Außen wechselseitig aufzuheben oder zu binden, ganz oder theilweise, je nach ihrer relativen Stärke und Stellung. Um diesen Gegensatz bestimmter zu bezeichnen, hat man dem Nordpole der Nadel, so wie dem gleichartigen, d. h. dem abstossenden eines jeden andern Magnets den Namen des positiven (+) Pols, dem Südpole den Namen des negativen (—) Pols beigelegt.

Den Gegensatz selbst in den Wirkungen beider Pole nennt man magnetische Polarität.

Magnete können zwar mehr als zwei Pole haben, aber ihrem Verhalten nach sind diese immer nur von zweierlei Art, nämlich positive oder negative Pole, und immer findet man darunter wenigstens einen positiven und einen negativen.

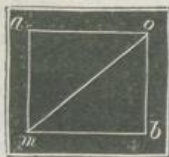
Eine kleine, in horizontaler und verticaler Richtung bewegliche Magnetnadel, über der Mitte eines starken, geradlinigten Magnetstabs aufgehängt, nimmt eine mit der Richtung der Magnetaxe des Stabs gleichlaufende Lage an, doch so, dass ihr Nordpol sich dem Südpole des Stabs, ihr Südpol sich dem Nordpole des Stabs zuwendet. In diese Lage kehrt

die Nadel, so oft man sie daraus entfernen mag, stets wieder zurück. Rückt man ihren Aufhängepunkt aus der Mittellinie gegen das eine oder andere Ende des Stabs hin, so senkt sich ihre gegen dieses Ende gerichtete Spitze. Kommt der Aufhängepunkt senkrecht über einen der Pole des Stabs zu stehen, so erhält auch die Nadel eine senkrechte Stellung, dergestalt, dass der eine ihrer Pole sich dem ungleichnamigen des Stabs so weit wie möglich nähert.

Befindet sich der Aufhängepunkt einer Nadel, die nur in der wagerechten Ebene beweglich ist, in der verlängerten Axe eines senkrecht aufgestellten Magnetstabs, so sind ihre Schwingungen, so wie die Richtung, in der sie zur Ruhe kommt, ganz unabhängig von den Einfluss des Stabs. Beziehungsweise zur Einwirkung dieses Stabs ist also die Nadel astatisch.

Man erkennt aus diesem Verhalten, dass die Einwirkung der Erde auf die Magnetnadel mit derjenigen eines magnetischen Stahlstabs die größte Aehnlichkeit besitzt. Man betrachtet daher auch die Erde als magnetisch. Der magnetische Meridian eines Ortes bezeichnet die Richtungsebene des Erdmagnetismus, die Inclination in dieser Ebene die Richtung seiner stärksten Kraft an diesem Orte.

Fig. 1.



In der wagerechten Ebene kann nur ein Theil dieser Kraft zur Wirksamkeit gelangen. Bezeichnet z. B. die Linie om , Fig. 1, die Ruhelage der Inclinationsnadel, Winkel $aom = \alpha$ ihren Neigungswinkel mit der Horizontalebene, so ist $I \cos. \alpha$ die wagerechte Richtungskraft (Directionskraft) des Erdmagnetismus auf die Nadel, wenn I die absolute Intensität dieser Kraft in der Richtung der Linie om bedeutet. Eben

so findet man $I \sin. \alpha$ als Ausdruck für die senkrechte Directionskraft.

Wäre die absolute Stärke der magnetischen Kraft an allen Punkten der Erdoberfläche gleich groß, so würde doch der wagerechte Theil derselben, nämlich $I \cos. \alpha$, bei zunehmender Inclination abnehmen müssen. So erklärt es sich, warum über den magnetischen Erdpolen, bei einem Neigungswinkel von 90° (dessen Cosinus also 0 ist) die wagerechte Directionskraft ganz verschwinden muss. Man kann die Magnetnadel aber auch an jedem andern Orte gegen die Einwirkung des Erdmagnetismus astatisch machen, wenn man sie nöthigt, in einer auf der Richtung der Inclination winkelfrechten Ebene zu schwingen.

Die Magnetnadel ist ein Pendel, das magnetischen Einwirkungen folgt, ähnlich wie das Schwerkraftpendel der Schwerkraft. Gleich wie die Richtung der Nadel während ihrer Ruhelage die Richtung der darauf einwirkenden magnetischen Kraft anzeigt, eben so kann man aus ihrer Schwingungszeit die Größe dieser Kraft ableiten; denn nach dem bekannten Gesetze der Pendelschwingungen verhält sich die Kraft umgekehrt, wie das Quadrat der Schwingungszeit oder auch direct wie das Quadrat der Anzahl Schwingungen, die in einer bestimmten Zeit, z. B. in einer Minute vollendet werden.

Indem man ein und dasselbe magnetische Pendel nach und nach an verschiedenen Orten schwingen lässt, gewinnt man daher die erforderlichen Daten, um die magnetischen Kräfte der Erde an diesen Orten zu vergleichen. Wirklich sind auf diesem Wege zahlreiche Messungen der wagerechten Directionskraft ausgeführt worden. Durch Division mit

dem Cosinuse der Neigung liefs sich dann die jedesmalige absolute Directionskraft (die Kraft in der Richtung der Neigungsnadel) leicht ermitteln. Man fand so, dass die ganze Intensität des Erdmagnetismus nördlich und südlich vom magnetischen Aequator allmählig zunimmt, und am Punkte ihres grössten Werthes im nördlichen Amerika, unter $54^{\circ} 32'$ N.B. und $261^{\circ} 27'$ Länge, noch einmal so groß ist, als am Punkte ihres kleinsten Werthes, der sich in der Nähe der Insel St. Helena befindet. Linien gleicher magnetischer Kraft über die Oberfläche der Erde gezogen, heissen isodynamische Linien.

Die aus den Schwingungszeiten einer Magnetnadel hergeleiteten Werthe der erdmagnetischen Kraft sind nur unter der Voraussetzung vergleichbar, dass die Nadel während der ganzen Versuchszeit ihre magnetische Beschaffenheit nicht verändert habe; denn die Erfahrung lehrt, dass ein und dieselbe Magnetnadel rascher oder langsamer schwingt, je nachdem sie mehr oder weniger magnetisch geworden ist. Auch ändert sich an ein und demselben Orte, mit jeder Nadel, die man zu den Versuchen wählt, die aus der Schwingungszeit berechnete Kraft. Man erkennt hieraus, dass die Directionskraft des Erdmagnetismus eine zusammengesetzte Größe ist; zusammengesetzt aus der Intensität des Erdmagnetismus und der magnetischen Kraft der schwingenden Nadel, ähnlich wie die Größe des Gewichtes eines Körpers zusammengesetzt ist aus der wechselseitigen anziehenden Kraft seiner eignen Masse und derjenigen der Erde. Es sey T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus an einem Orte, m die magnetische Kraft einer Nadel, so giebt das Product Tm die diese Nadel richtende Kraft. Man sieht ein, dass diese Kraft, so lange sich m nicht ändert, der Stärke des Erdmagnetismus proportional ist, mithin als ein vergleichbarer Ausdruck dafür gelten kann.

Die Einwirkung eines Magnetstabs auf eine entfernte Nadel steht im zusammengesetzten Verhältnisse seiner eignen Kraft (M) und derjenigen der Nadel (m); sie entspricht daher dem Producte Mm . — Die Kraft des Magnetstabs ist die Mittlere (Resultante) aller der über seine ganze Länge vertheilten magnetischen Kräfte, welche auf der einen Hälfte des Stabs positiv, auf der andern negativ, folglich in ihrer Wirksamkeit auf die entfernte Nadel einander entgegengesetzt sind.

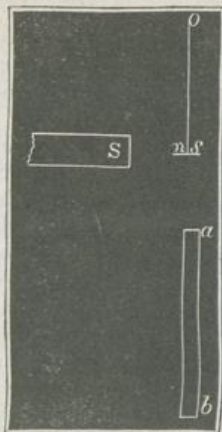
Dass ein Magnetstab unter diesen Umständen gleichwohl einen sehr merklichen Einfluss aus der Entfernung ausüben kann, kann nur eine Folge des ungleichen Abstandes seiner Pole von denjenigen der Nadel seyn. In der That findet man, dass letztere dem Einflusse des einen Pols um so vollständiger gehorchen muss, je weiter der andere entfernt gehalten wird. — Um nun die Einwirkung des einen Pols möglichst unabhängig von derjenigen des andern kennen zu lernen, brachte man einen dünnen, aber sehr langen magnetisirten Stahldraht, Fig. 2, in senkrechter Stellung in den Meridian einer ganz kurzen wagerecht schwingenden Magnetnadel, so dass ihre magnetische Axe in gleiche Höhe mit dem einen Pole des Drahts zu liegen kam. Bei dieser Anordnung konnte die Wirksamkeit des andern Pols theils wegen der weit größeren Entfernung, theils wegen der schiefen Richtung unbeachtet bleiben. Die Schwingungen der Nadel erfolgten also jetzt unter dem gleichzeitigen Eindruck des Erdmagnetismus und des genäherten Magnetpols. Aus der Schwingungszeit konnte die wirkende Kraft berechnet werden. Wurde von dieser die Directionskraft des Erdmagnetismus, nämlich Tm abge-

zogen, so blieb die des Magnetpols als Rest. Dieser Rest wurde bei

Fig. 2.



Fig. 3.



verschiedenen Abständen des Magnetpols von der Nadel bestimmt; und so fand man, dass die Größe ihrer wechselseitigen Einwirkung dem Quadrate des Abstandes, vom Pole bis zum Mittelpunkte der Nadel umgekehrt proportional ist. Dieses Gesetz gilt jedoch nur, wenn die Nadel verglichen mit dem Abstände sehr klein ist, und so lange man berechtigt ist, den Einfluss des andern Pols als verschwindend klein zu vernachlässigen.

Ein kleiner Stab *ns*, Fig. 3, von weichem, unmagnetischem Eisen nach Art der Magnetnadel aufgehängt, schwingt in der Nähe eines

kräftigen Magnetpols (*S*) ganz ähnlich wie eine Magnetnadel. Nähert man von der Seite einen andern Magneten *ab*, so bemerkt man, dass der schwingende Stab polarisch geworden ist, denn das eine seiner Enden wird von dem genäherten Magnete angezogen, das andere abgestoßen, und zwar hat das dem Magnetpol *S* zunächst liegende Ende des Eisenstabs einen ungleichnamigen Pol, das entferntere Ende einen gleichnamigen Pol erhalten. Diese Polarität besteht jedoch nur unter dem Einflusse des wirksamen Pols; durch Umkehrung des Stabs verkehrt sich sogleich auch seine Polarität; sie verschwindet, wenn der wirksame Pol entfernt wird.

Es ist einleuchtend, dass in ähnlicher Weise alles weiche Eisen in der Nähe eines Magnets polarisch werden muss. So erklärt sich, warum das Eisen von den Magneten angezogen und festgehalten wird.

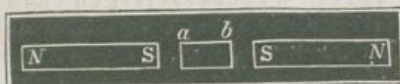
Auch Stahlstäbe, die noch nicht magnetisch sind, können unter dem Einflusse kräftiger Magnete, Polarität annehmen, obschon weniger willig. Dafür ist der in ihnen einmal hervorgebrachte Magnetismus haltbarer. Dieser Widerstand, welchen gehärteter Stahl der Entwicklung des Magnetismus in seiner eignen Masse entgegensetzt und der andererseits das Verschwinden des einmal erzeugten Magnetismus erschwert, wird (worin nun auch das Wesen dieses Widerstandes beruhen mag) mit dem Worte *Coercitivkraft* bezeichnet. Alles unreine, so wie auch das bearbeitete und dadurch an der Oberfläche hart gewordene Eisen besitzt *Coercitivkraft*. Am geringsten ist dieselbe in reinem, weichen Schmiedeeisen. Dieses wird also am leichtesten magnetisch und verliert den gewonnenen Magnetismus am vollständigsten wieder.

Die magnetische Polarität des weichen Eisens entwickelt sich schon unter dem Einflusse des Erdmagnetismus. Eine Stange von Schmiedeeisen kann sich nur dann ganz magnetisch verhalten, wenn ihre Längsrichtung mit derjenigen der magnetischen Erdanziehung einen rechten Winkel bildet. In jeder andern Lage bildet sich an dem am meisten nach Norden oder am tiefsten stehenden Ende ein positiver Pol, am andern ein negativer. Diese Polarität wird am vollständigsten entwickelt,

wenn man die Stange mit der ruhenden Inclinationsnadel gleichlaufend richtet.

Wenn man einem kurzen Stücke Eisen, *ab*, Fig. 4, das noch frei

Fig. 4.



von Magnetismus ist, die gleichnamigen Pole zweier ungefähr gleich starker Magnete (von welchen jeder einzeln es kräftig anziehen würde) gleichzeitig von entgegengesetzten Seiten nähert,

so bleibt es unmagnetisch und wird nicht angezogen; als Nadel aufgehängt, wird es unter dem Einflusse beider Magnetstäbe nicht zum Schwingen kommen, weil der eine die von dem andern hervorgerufene Polarität wieder aufhebt. Dasselbe findet statt, wenn dem Eisenstücke von derselben Seite her gleichzeitig der Nordpol des einen und der Südpol des andern Magnetstabs dargeboten wird. Hatte sich das Eisen zuvor an dem einen Magnete, z. B. an seinem Nordpole aufgehängt, so fällt es bei der Annäherung des Südpols des andern wieder ab. Nähert man dagegen die gleichartigen Pole von derselben Seite oder die ungleichartigen von entgegengesetzten Seiten, so wird die magnetische Entwicklung im Eisenstücke begünstigt. Während es z. B. von dem einen oder andern Stab allein nicht getragen wurde, so kann es jetzt getragen werden.

Bei den hufeisenförmig gebogenen Magnetstäben, deren Pole durch ein Stück weiches Eisen, durch den sogenannten Anker, verbunden sind, wirkt jeder Pol verstärkend auf die Kraft, womit der andere von dem Eisen angezogen wird. Diese Form der Magnete eignet sich daher vorzugsweise, um ein großes Tragungsvermögen zu erzielen. Ein Anker von hinlänglichem Umfange, so lange er mit beiden Polen in Berührung steht, vertritt die Stelle eines zweiten Magnets von nahe gleicher Kraft, der mit dem ursprünglichen mit verkehrten Polen verbunden ist. Hufeisenmagnete mit angelegtem Anker besitzen daher eine äußerst geringe Wirksamkeit in die Ferne.

Durch Aufeinanderlegen mehrerer, gerader oder gebogener Magnetstäbe von gleicher oder fast gleicher Länge und Gestalt, erhält man einen zusammengesetzten Magnet (ein magnetisches Magazin) von verstärkter Kraft. Das Zusammenlegen vermindert jedoch leicht die Wirkung der einzelnen Magnetstreifen, so dass ihre Gesamtkraft meistens weniger beträgt, als die Summe der Kräfte der noch getrennt erhaltenen Streifen.

Um die Erscheinungen der magnetischen Anziehung und Abstossung zu erklären, hat man angenommen, dass die materiellen Theile eines jeden Magnets unter dem Einflusse zweier Kräfte stehen, deren jede, für sich betrachtet, sich dadurch charakterisirt, dass die damit behafteten Punkte sich wechselseitig abstossen. Man nennt sie die positive und negative magnetische Kraft, weil sie in ihren wechselseitigen Beziehungen entgegengesetzt sind. Sie wirken anziehend auf einander und treten, wenn beide in ein und demselben Punkte in solchen Verhältnissen vorhanden sind, dass jede, für sich genommen, Wirkungen von gleicher Größe hervorbringen müsste, in einen Zustand des vollkommensten Gleichgewichtes, in welchem jede Wirkung nach Außen verschwindet. Er wird der natürliche magnetische Zustand genannt.

In jedem Magnete ist dieser natürliche Zustand gestört, in der

Weise, dass die positive Kraft auf der Seite des Nordpols, die negative auf der Seite des Südpols vorwaltet. Die Coercitivkraft verhindert die beiden getrennten Kräfte, sich im Innern der magnetischen Masse wieder zu vereinigen und dadurch den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen.

In dem weichen unmagnetischen Eisen sind ebenfalls beide Kräfte vorhanden, aber überall im natürlichen Zustande. Kommt das Eisen in die Wirkungssphäre eines Magnetpols, so werden diejenigen Theile seiner Masse, welche die Träger der gleichnamigen magnetischen Kraft sind, abgestoßen, diejenigen, an welchen die ungleichnamige Kraft haftet, angezogen und dadurch beide Kräfte, ähnlich wie in dem Magnete selbst und auch nach derselben Richtung getrennt und vertheilt.

Diese Theorie fordert, wie man sieht, in jeder magnetischen Masse leicht bewegliche Theilchen als Träger der magnetischen Kräfte. Man hat dieser Bedingung durch die weitere Annahme zu genügen gesucht, dass jeder Körper, welcher fähig ist, Magnetismus anzunehmen, von einem eigenthümlichen, höchst feinen und gewichtslosen Fluidum erfüllt sey, welches in zwei Bestandtheile, die positive und negative Flüssigkeit zerlegt werden könne. Diese Flüssigkeiten, in ihrer Verbindung völlig neutral und wirkungslos in die Ferne, sind gleichwohl die eigentlichen Träger beider entgegengesetzten Kräfte, was jedoch nur dann bemerkbar wird, wenn beide aus ihrer Verbindung frei geworden, je an verschiedenen Punkten eines magnetischen Körpers vorherrschend werden. Man hat diese Vorstellung zweier magnetischer Flüssigkeiten bis auf die neueste Zeit beibehalten, ungeachtet man sich genöthigt gesehen hat, den Spielraum ihrer Bewegungen auf sehr enge Gränzen zu beschränken. Denn wenn man einen Magnetstab von beliebiger Länge in der Mitte durchschneidet, so werden die scheinbar auf beiden Seiten seiner Mittellinie vertheilten magnetischen Flüssigkeiten nicht, wie man erwarten möchte, getrennt, sondern man erhält dadurch zwei Magnete, jeden mit zwei Polen; und zwar bildet sich an der Seite des Durchschnitts gegen den Nordpol hin ein Südpol, an der andern Seite ein Nordpol. Werden beide Stücke wieder zusammengerückt, so verschwinden die neu entstandenen Pole und man erhält wieder, wie früher, einen einzigen Magnet mit zwei Polen. Kehrt man beide Stücke um, bringt die früheren Endflächen in Berührung, so verschwinden die ursprünglichen Pole und die neu entstandenen treten an ihre Stelle. Die in Folge der Zertheilung des Magnets an der Trennungsfläche zum Vorschein gekommenen magnetischen Kräfte sind also nicht erst im Augenblicke der Trennung erzeugt worden. Sie waren schon vorher da, aber gerade in dem Verhältnisse, um einander in ihren Wirkungen nach Außen vollständig aufheben oder binden zu können.

Ein Magnet, wo immer man denselben zerschneiden mag, zerfällt stets in zwei Magnete. Wollte man als Durchschnittsstelle einen der Pole selbst wählen, gleichwohl würde auf der einen Seite des Schnitts ein Nordpol, auf der andern ein Südpol zum Vorschein kommen. Kurz jeder Abschnitt eines Magnets, so klein er auch seyn mag, zeigt für sich wieder magnetische Polarität.

Weder die eine, noch die andere der beiden magnetischen Kräfte hat also ihren Sitz ausschliesslich oder auch nur vorzugsweise auf der Seite ihres gleichnamigen Pols. Beide müssen vielmehr gleichzeitig nicht nur auf den zwei Seiten der Mittellinie, sondern sogar in jedem noch

so kleinen ablösbaren Theile vorhanden seyn. Man wird hierdurch zu dem Schlusse berechtigt, dass nicht nur Abschnitte von messbarer Größe, sondern dass selbst die Atome eines Magnets magnetische Polarität besitzen, und dass diese Polarität der kleinsten Theilchen die nächste Ursache der magnetischen Erscheinungen ist. Ist nun die magnetische Polarität überhaupt eine Folge der Zerlegung des neutralen magnetischen Fluidums in seine Bestandtheile, so geht aus den vorhergehenden Erfahrungen mit Gewissheit hervor, dass die Vertheilung beider in einem Atome der magnetischen Masse vorhandenen Flüssigkeiten sich nicht weiter als höchstens auf den Umfang dieses Atoms erstrecken kann.

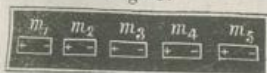
Nach einer andern Vorstellung ist die magnetische Polarität eine wesentliche und bleibende Eigenschaft der Atome, die jedoch im natürlichen Zustande der Körper unbemerkt bleiben muss, weil beide Pole eines jeden Atoms eine gleiche, aber entgegengesetzte Wirksamkeit besitzen und ihr Abstand, verglichen mit jeder messbaren Entfernung, verschwindend klein ist. Die magnetische Vertheilung besteht in einer Drehung der Atome nach einer solchen Richtung, dass sie sich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderreihen, ganz so, wie man es beim Zerschneiden eines Magnets in kleinere Stücke wahrnimmt. Die Coercitivkraft erklärt sich in diesem Falle als eine unvollkommene Beweglichkeit der Theile, wodurch eine Aenderung derjenigen Gleichgewichtslage, worin sich z. B. die kleinsten Theilchen einer gehärteten Stahlstange gerade befinden, erschwert wird. Für die Ansicht, dass die Atome des Eisens, im Augenblicke des Magnetisirens sich drehen und um die magnetische Richtung Schwingungen machen, spricht die Thatsache, dass Elektromagnete, im Augenblicke des Eintritts des Stromes in die Windungen, ertönen. Auch hat man dabei eine Temperaturerhöhung der Eisenstäbe (Grove), so wie eine geringe Aenderung der Gestalt, Verlängerung, verbunden mit Verminderung des Querschnitts (Joule) beobachtet.

Mögen nun die Atome ursprünglich polarisch oder ihre Polarität erst durch die Kraft eines von Außen einwirkenden Magnetpols erzeugt seyn, in dem einen wie in dem andern Falle müssen ihre gleichnamigen Pole abgestoßen, ihre ungleichnamigen angezogen und dadurch die magnetischen Theilchen gezwungen werden, sich nach einer gewissen Ordnung, so wie Fig. 5 andeutet, nämlich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderzureihen, mehr oder weniger vollständig, je nach der Stärke der äußeren Einwirkung. Ein anderer Einfluss von Außen ist bei Beachtung der vorher erwähnten Thatsachen nicht denkbar. Auch genügt er, um daraus die wahrnehmbare magnetische Polarität zu erklären.

Angenommen, eine Anzahl sehr kleiner Stahlmagnete, alle von gleicher Größe und gleicher magnetischer Kraft, werden mit je gleichgerichteten Polen aneinandergereiht, so gelangt jeder derselben unter den magnetischen Einfluss aller übrigen, und durch diese wechselseitigen Einwirkungen kommen die in jedem der kleinen Magnete haftenden, entgegengesetzten Kräfte zu einem Grade der Vertheilung, der durch die Coercitivkraft allein nicht bleibend erhalten werden könnte. Das erste Glied der Reihe (Fig. 5) m_1 steht hauptsächlich unter dem Einflusse des zunächst liegenden unter m_2 , und mit abnehmender Stärke unter dem der folgenden entfernteren Glieder m_3 , m_4 u. s. w. bis zum letzten Gliede m_n hin. Die Vertheilung der Kräfte des kleinen Magnets m_1

ist diesen gemeinschaftlichen Einflüssen und der schon früher gewonnenen, durch seine Coercitivkraft gefesselten Polarität entsprechend. Auf das folgende Glied m_2 wirken dieselben Kräfte, aber da m_2 von m_1 weit weniger entfernt liegt, als m_1 vom letzten Gliede m_n der Reihe, so muss

Fig. 5.



die magnetische Polarität von m_2 mehr entwickelt werden als die von m_1 . In m_3 findet eine noch vollständigere Vertheilung statt, weil auf dieses Glied wieder eben so viele Kräfte wie auf die vorhergehenden einwirken, aber m_1 demselben näher liegt, als m_n dem Gliede m_3 . Im Allgemeinen müssen also die vertheilten magnetischen Kräfte des zweiten Elementes der magnetischen Reihe die des ersten, die vertheilten Kräfte des dritten Elementes die des zweiten überwiegen u. s. w. bis zum mittelsten Elemente, in welchem beide Kräfte vollständiger als in allen übrigen entfaltet sind. Da nun nach Voraussetzung jedes Glied das vorhergehende und das folgende je mit seinen ungleichnamigen Polen berührt, so folgt, dass die positive Kraft des mittelsten Elementes (des dritten in der Zeichnung) die negative des vorhergehenden, und die negative Kraft des mittelsten Elementes die positive des folgenden (in der Zeichnung des vierten) in seinen Wirkungen nach Außen vollständig bindet, aber dadurch nur theilweise wieder gebunden wird. Aus demselben Grunde bindet die positive Kraft des zweiten Elementes die negative des ersten, die negative des vierten die positive des fünften, ohne vollständig wieder gebunden zu werden. So kommt es, dass auf der einen Hälfte der Reihe aller negativer Magnetismus in den gebundenen Zustand gelangt, d. h. hinsichtlich seiner Wirkung nach Außen verschwindet, der positive Magnetismus dagegen, weil er theilweise im freien Zustande sich befindet, weil seiner Wirkung nach Außen kein Gleichgewicht gesetzt ist, vorwaltend erscheint. Auf der andern Hälfte tritt gerade das Entgegengesetzte ein.

Im ersten Elemente kommt alle überhaupt im Zustande der Vertheilung befindliche positive magnetische Kraft als freier Magnetismus zum Vorschein; im zweiten Elemente nur der Unterschied $+(m_2 - m_1)$; im dritten Elemente nur der Unterschied $+(m_3 - m_2)$ u. s. w. Man denke sich nun eine Reihe von sehr vielen Gliedern oder magnetischen Elementen und beachte, dass die magnetische Wirksamkeit umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung abnimmt, so wird man einsehen, dass der Unterschied $(m_2 - m_1)$ im Wesentlichen das Resultat ist des vertheilenden Einflusses des ersten auf das zweite Element. Dieser Unterschied muss folglich kleiner seyn als m_1 . Eben so ist der Unterschied $(m_3 - m_2)$ das Resultat des magnetischen Einflusses des ersten auf das dritte Element; er kann nicht so groß seyn als $(m_2 - m_1)$, weil das erste Element dem zweiten näher liegt als dem dritten. Derselbe Schluss lässt sich auf die folgenden Elemente fortsetzen. Zugleich ist ersichtlich, dass die Unterschiede des ausgeschiedenen freien Magnetismus von einem Elemente zum andern anfangs rasch, dann aber langsamer abnehmen müssen, weil in Folge des umgekehrt mit dem Quadrate der Entfernung abnehmenden Einflusses des ersten Gliedes, ein kleiner Zuwachs zu der Entfernung anfangs, so lange dieselbe überhaupt noch gering ist, mehr ausmacht als später.

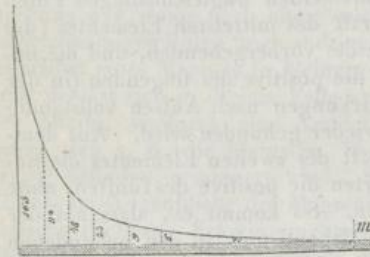
Jeder fertige Magnetstab besteht aus einer großen Anzahl neben-

einander liegender Reihen solcher magnetischer Elemente. An den Enden des Magnets muss daher, gleich wie an den Enden jeder einzelnen Reihe von Elementen, woraus er zusammengesetzt ist, die magnetische Thätigkeit am stärksten entfaltet seyn.

Die gleichartigen Kräfte auf einer Seite eines Magnets unterstützen sich in ihrer Wirksamkeit nach Aussen. Der gleichnamige Pol ist derjenige Punkt, durch welchen ihre Mittlere oder Resultirende geht. Die Pole können folglich nicht an den äussersten Enden der Magnete liegen, obschon sie den Enden beträchtlich näher liegen müssen als der Mitte.

Durch die experimentelle Untersuchung hat man gefunden, dass die Intensität des freien Magnetismus auf Stahlstäben von den äussersten Enden an, wo sie am grössten ist, bis zu einem Abstände von ungefähr drei Zoll, rasch, von da an aber sehr allmähig und fast gleichförmig abnimmt. Das Gesetz dieser Abnahme wird anschaulich durch die in Fig. 6

Fig. 6.



dargestellte Intensitätscurve, bei welcher die Intensitäten nach ihren relativen Grössen, in verschiedenen Abständen vom einen Ende eines magnetisirten Stahldrahts von 27 Zoll Länge und 2 Linien Durchmesser auf den entsprechenden Abscissen als Ordinaten aufgetragen sind. Die Krümmung dieser Curve ist an beiden Enden des Magnetstabs gleich. Die Länge eines Magnetstabs, in so fern sie nicht weniger als 6—7 Zoll

beträgt, hat keinen Einfluss auf die Intensität der an seinen Enden vertheilten Kräfte, dergestalt, dass die Stärke des freien Magnetismus vom äussersten Ende bis zu 3 Zoll Entfernung hin fast unverändert blieb, als der magnetische Stahldraht allmähig verkürzt wurde. Ueber diese Gränze hinaus gegen die Mitte hin wird der freie Magnetismus bei allen regelmässig magnetisirten Stahlstäben sehr schwach.

Von der Intensität des Magnetismus an den Endflächen der Stäbe ist die Stärke ihres Tragungsvermögens und überhaupt jede Wirkung bei ganz geringem Abstände abhängig. Grofse Länge der Stäbe zeigt daher zu diesem besonderen Zwecke keinen wesentlichen Nutzen. Hinsichtlich der Wirkung auf die Ferne haben dagegen die langen Stäbe einen bedeutenden Vorzug.

Man denke sich einen Magnetstab in der Mitte, die zugleich seine neutrale Zone sein mag, als Nadel aufgehängt. Jedes magnetische Theilchen dieses Stabs wird auf seine Drehung um den Aufhängepunkt einen gewissen Einfluss haben, und zwar einen um so gröfseren, je weiter es von der Mitte entfernt liegt. Multiplicirt man den Zahlenwerth des Theilchens mit seinem Abstände von der Mitte, so ist das erhaltene Product das statische Moment dieses Theilchens. Man bezeichne die Summe der statischen Momente aller magnetischen Theilchen auf der positiven Seite des Stabs mit μl ; so bedeutet $+\mu$ eine Menge von freiem Magnetismus, welche in dem Abstände $+l$ ausgeschieden, auf eine Drehung des Stabs um seine Mitte denselben Einfluss äufsern würde, wie die auf der positiven Seite wirklich vorhandenen, jedoch über zahllose Punkte zerstreuten magnetischen Kräfte. Eben so kann man sämmtliche auf der negativen

Seite vertheilten Kräfte durch eine Kraft $-\mu$, am Hebelsarme $-l$ wirksam ersetzen. Es ist aber $(-\mu)(-l) = \mu l$ wie vorher. Die auf beiden Seiten vertheilten Kräfte unterstützen sich also bei der Drehung.

Man nennt $2l\mu = M$ das magnetische Moment eines Magnetstabs; $2l$ die Scheidungsweite seines freien Magnetismus.

Die Gröfse des horizontalen Erdmagnetismus, oder die Kraft, womit die Einheit des freien magnetischen Fluidums durch die Erde in wagerechter Richtung gezogen wird, sey T ; so ist die Einwirkung der Erde auf die Gesammtmenge 2μ des in einer Nadel, im Abstände l von ihrem Drehpunkte ausgeschiedenen freien Magnetismus $2\mu T$. Der Ausdruck $2\mu l T = MT$ bezeichnet daher das Drehungsmoment der Nadel für den Fall, dass ihre magnetische Axe den magnetischen Meridian rechtwinklig durchschneidet.

Aus Schwingungsversuchen lässt sich unmittelbar nur das Drehungsmoment ableiten. Für verschiedene Magnetstäbe, die man an demselben Orte, also für gleichen Werth des Erdmagnetismus schwingen lässt, verhalten sich aber die magnetischen Momente wie die Drehungsmomente.

Wenn man einen Magnetstab auf eine sehr kleine Magnetnadel aus solcher Entfernung einwirken lässt, dass die Hälfte seiner Länge weniger beträgt, als $\frac{1}{10}$ des Abstandes der Mittelpunkte beider Magnete, so findet man, dass die Stärke der Einwirkung des Stabs auf die Nadel, bei gleich bleibender gegenseitiger Lage sich verhält: direct wie das magnetische Moment des Stabs und umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung seines Mittelpunktes von dem Mittelpunkte der Nadel. Es

Fig. 7.



sey z. B. ns (Fig. 7) der magnetische Meridian der kleinen horizontal schwebenden Nadel; c ihr Aufhängepunkt.

Es sey ferner NS die magnetische Axe des entfernten Stabs. Dieselbe liege mit in gleicher wagerechter Ebene und ihre Verlängerung treffe den Punkt c und stehe auf ns winkelrecht. $oc = R$.

Die Nadel werde unter dem Einflusse des Stabs um einen Winkel α aus ihrem Meridian abgelenkt, so strebt der Erdmagnetismus dieselbe mit der Kraft $Tm \sin. \alpha$ zurückzurufen (Bd. III, S. 292), wenn m das magnetische Moment der Nadel vorstellt. Das Drehungsmoment der Nadel, bezogen auf den Stab, ist nach dem Resultate der Erfahrung $\frac{2Mm}{R^3}$. Es musste sich in Folge der Ablenkung α bis zu $\frac{2Mm}{R^3} \cos. \alpha$ vermindern. Für die Bedingung des Gleichgewichts hat man daher:

$$Tm \sin. \alpha = \frac{2Mm}{R^3} \cos. \alpha,$$

und hieraus wieder:

$$\text{tang. } \alpha = 2 \frac{M}{TR^3}.$$

Zu demselben Resultate führt die Rechnung, wenn man die Annahme zu Grunde legt, dass die Wirkung eines beliebigen Theilchens der freien magnetischen Flüssigkeit des Stabs auf das magnetische Moment der Nadel, im geraden Verhältnisse steht, der magnetischen

Kraft dieses Theilchens und im umgekehrten zum Quadrate seines Abstandes von Mittelpunkte der Nadel.

Die Momente verschiedener Magnetstäbe oder auch desselben Magnetstabs bei ungleich starker Magnetisirung lassen sich nach der vorher beschriebenen Weise durch Ablenkungsversuche bestimmen, indem man in jedem Falle die Tangente des beobachteten Ablenkungsbogens mit der dritten Potenz des Abstandes des Stabs von der Nadel multiplicirt. Die so gefundenen Werthe drücken für die verschiedenen Magnete das Verhältniss ihrer Wirksamkeit in die Ferne aus.

Um Stahlstangen regelmäsig und zugleich möglichst stark magnetisiren zu können, bedarf es je nach den Dimensionen der Stäbe verschiedene Wege und Hilfsmittel. Es handelt sich darum, nicht nur eine möglichst vollständige, sondern auch eine gleichmäsig Vertheilung der magnetischen Flüssigkeiten an allen Punkten der Stahlmasse zu bewerkstelligen.

Durch bloße Annäherung eines Magnets kann dieser Zweck gewöhnlich nicht vollständig erreicht werden, weil die vertheilende Kraft auf die entlegeneren Punkte der Stahlmasse offenbar nicht mit derselben Stärke als auf die näher liegenden einwirken kann. Dieses Verfahren ist daher nur für ganz kleine Magnetenadeln anwendbar.

Der Erfolg ist besser, wenn ein Pol des fertigen Magnets auf dem einen Ende des noch nicht magnetischen Stahls aufgesetzt und wiederholt der Oberfläche entlang, aber immer im gleichen Sinne nach dem andern Ende bewegt wird. An dem Ende, womit der Magnetpol zuletzt in Berührung war, entsteht dann ein ungleichnamiger Pol, an dem entgegengesetzten der gleichnamige. Fährt man mit dem erzeugenden Pole über die Stahlstange zurück, so wird der erzeugte Magnetismus ganz oder theilweise wieder aufgehoben und durch Wiederholung sogar die Polarität umgekehrt. Man nennt dieses Verfahren den einfachen Strich. Es ist nur brauchbar für dünne Stahlstreifen von weniger als $\frac{1}{2}$ Linie Dicke (z. B. für Uhrfedern). Sind diese Stahlstreifen lang, so bilden sich leicht Folgepunkte, die nur bei einem stetigen, gleichförmigen Strich und einem überall gleich harten Stahl vermieden werden können.

Wirksamer ist der Doppelstrich, welcher darin besteht, dass die ungleichartigen Pole zweier gleich starken Magnete in der Mitte der Stahlstange aufgesetzt und gleichmäsig, am besten in etwas geneigter Lage nach den Enden bewegt werden. Die Wirkung des Streichens wird sehr verbessert, wenn man an beiden Enden des zu magnetisirenden Stahls große Stücke weichen Eisens anlegt. Noch besser ist es, beide Pole des werdenden Magnets zu verankern, d. h. dieselben durch eine zusammenhängende Eisenmasse zu verbinden. Am bequemsten ist dieses Verfahren bei hufeisenförmigen Stahlstreifen in Ausführung zu bringen. Man setzt die Pole eines fertigen Hufeisenmagnets auf der Biegung des Stahlstreifens auf und streicht von hier bis über die Enden desselben hinaus. Der Streichmagnet wird dann abgehoben, nach der Biegung zurückgebracht und dieselbe Operation so oft wiederholt, als dadurch etwas gewonnen werden kann. Beide Enden des Stahlstreifs müssen dabei stets mit einem Anker verbunden bleiben. Das Streichen muss nicht im umgekehrten Sinne, nämlich von den Enden nach der Biegung hin, welche die Mitte des neu zu bildenden Magnets vorstellt, bewerk-

stellt werden, weil sonst an der Biegung ebenfalls Pole entstehen würden. Hat man schon fertige, kräftige Magnete, so ist es vortheilhaft, Pole derselben an den Enden der Stahlstange so anzulegen, dass sie mit den daselbst hervorzubringenden Polen ungleichnamig sind.

Sind die angelegten Magnetpole sehr stark, so kann der Doppelstrich dahin abgeändert werden, dass man einen Hufeisenmagnet in der Mitte des Stahlstabs aufsetzt, gleichmäfsig nach dem einen und andern Ende hin und her bewegt und endlich wieder aus der Mitte lothrecht abhebt. Während dieses Verfahrens werden die magnetischen Kräfte eines jeden zwischen die Pole des Streichmagnets gelangenden Stahltheilchens vollständiger aufgeregt, als dieses gleichzeitig bei allen außerhalb liegenden Theilchen geschehen kann, und dieser Unterschied ist um so bedeutender, je näher die Pole des Streichmagnets zusammenstehen. Die magnetischen Kräfte des Stahls werden also in jedem Augenblicke der Hin- und Herbewegung des Hufeisenmagnets vorzugsweise nur nach einer Richtung vertheilt. Da sie nun in dieser Richtung durch die Einwirkung der anliegenden Pole sogleich gebunden werden, so kann eine neue Aufregung anderer, noch nicht vertheilter Kräfte eintreten, so lange bis die ganze bindende Kraft der starken Magnetpole gesättigt ist. Dieses Verfahren ist sehr wirksam, insbesondere bei dicken Stäben. Wenn aber die Kraft des Streichmagnets derjenigen der anliegenden Magnete nahe kommt oder dieselbe vielleicht übertrifft, so sind Folgepunkte schwer zu vermeiden.

Ein verwandtes Verfahren ist der Cirkelstrich. Zwei gleichlange Stahlstäbe werden in geringem Abstände neben einander gelegt und ihre Enden durch kleine Stücke Schmiede-Eisen verbunden, so dass ein rechtwinkliges Viereck entsteht. Man setzt dann die beiden Pole eines Hufeisens auf einem der Ankerstücke auf, führt sie mehrmals herum und nimmt sie an einem Ankerstücke wieder ab. Dasselbe Verfahren kann auch auf hufeisenförmige Stäbe mit vorgelegtem Anker angewendet werden.

Schlechter oder auch nur unvollkommen gehärteter Stahl erhält bei gut ausgeführtem Doppelstrich mehr Magnetismus, als er dann später, nach Abnahme des Ankers, vermöge seiner Coercitivkraft zurückzuhalten vermag. Man sagt: er ist übersättigt. Dagegen setzt glasbarter Stahl, in gröfseren Stücken verwendet, der magnetischen Einwirkung einen sehr grofsen Widerstand entgegen. Weil es nun schwer hält, den härtesten Stahl bis zur Gränze seiner Coercitivkraft zu magnetisiren, so wählt man zu gröfseren Magneten, namentlich den Hufeisen-Magneten, häufig einen weniger stark gehärteten oder durch Anlassen theilweise wieder enthärteten Stahl. Solche Magnete können freilich ein grofses Tragungsvermögen erhalten, aber es verschwindet, sobald der Anker einmal abgerissen worden.

Durch Erwärmen vermindert sich die Stärke der Magnete. Wird ein Stahlmagnet, wagerecht und rechtwinklig gegen den magnetischen Meridian gelegt und in dieser Lage bis zum Weissglühen erhitzt, so verliert sich sein Magnetismus bis auf die letzte Spur.

Elektromagnet. Die natürlichen magnetischen Kräfte des Eisens können auch unter dem Einflusse des elektrischen Stromes geschieden werden. In der That, befindet sich ein Stück Eisen in der Nähe eines elektrischen Stromes, so werden die darin vorhandenen magnetischen Flüssigkei-

ten senkrecht gegen die Richtung des Stromes und zwar beide in entgegengesetztem Sinne getrieben, ganz in Uebereinstimmung mit dem, was man bei der Magnetnadel unter dem Einflusse des Stromes beobachtet (s. Bd. III, S. 266), dergestalt, dass, wenn der Beobachter sich mit dem positiven Strome fortschreitend denkt und dabei stets das Eisenstück im Auge hält, die Zerlegung der neutralen magnetischen Flüssigkeit in der Weise vor sich geht, dass die N. magnetische Flüssigkeit links, die S. magnetische rechts getrieben wird. Die Pole der magnetischen Atome des Eisenstücks werden folglich, so weit der Einfluss des Stromes reicht, in gleicher Ordnung gerichtet.

Um eine Eisenstange möglichst gleichmäfsig an allen Punkten zu magnetisiren, umgibt man sie, am besten der ganzen Länge nach, mit einem Drahtgewinde, das aus einer Lage oder auch aus mehreren Lagen über einander bestehen kann, und lässt durch dasselbe einen elektrischen Strom gehen (s. Bd. III, S. 292). Sie wird augenblicklich magnetisch polarisch und verharrt in diesem Zustande, so lange sie von dem Strome umflossen wird. Ihre, beziehungsweise zur Richtung des letzteren, linke Seite erhält einen Nordpol, ihre rechte Seite einen Südpol. Durch Umkehrung des Stromes wird diese Polarität ebenfalls umgekehrt. Öffnet man die elektrische Kette, so verschwindet in reinem, weichem Eisen der so erzeugte Magnetismus vollständig wieder. In unreinem Eisen und Stahl bleibt, je nach der gebrauchten Stromstärke und je nachdem die Coercitivkraft mehr oder weniger groß ist und mehr oder weniger überwunden wurde, stets ein größeres oder geringerer Theil der entwickelten Polarität zurück.

Magnete, deren magnetische Kraft mit dem elektrischen Strome kommt und wieder vergeht, heißen Elektromagnete. Sind dieselben aus von Coercitivkraft völlig freiem Eisen verfertigt, so steht (innerhalb der Gränzen zuverlässiger Erfahrungen) die Größe ihres magnetischen Momentes oder ihrer Wirksamkeit in die Ferne in geradem Verhältnisse zur Stromstärke.

Bei unveränderter Stromstärke vermehrt sich das magnetische Moment mit der Anzahl der Drahtwindungen. Genau proportional dieser Anzahl ist es aber nur dann, wenn die Enden der Eisenstange aus dem Gewinde hervorragen und wenn insbesondere die äußersten Windungen der höchsten Lagen so weit zurücktreten, dass eine von einer Endkante nach dem Umfange der äußersten Windung gezogene gerade Linie mit der Längenrichtung der Stange einen Winkel von nur wenigen Graden bildet.

In demselben Gewinde und bei gleicher Stromstärke erhalten cylindrische Eisenkerne ein um so größeres magnetisches Moment, je größer ihr Durchmesser und je beträchtlicher ihre Länge ist. Diese Zunahme ist jedoch weder der Dicke noch der Länge proportional. Sie findet in etwas geringerem Verhältnisse statt als die Dicke und in etwas größerem als die Länge.

Um mit Hülfe des Elektromagneten ein großes Tragungsvermögen und überhaupt starke Wirkungen in ganz geringem Abstände zu erzielen, werden Eisenkerne von beträchtlicher Dicke (2 bis 5 Zoll) angewendet. Man umwickelt dieselben mit dickem Kupferdraht (1,5 bis 3 Linien), damit das Gewinde elektrischen Strömen von großer Stärke eine freie Circulation gestattet. 50 bis 60 Windungen eines solchen

dicken Drahtes reichen hin, einen Elektromagnet von 1000 und mehr Pfunden Tragkraft hervorzubringen, wenn man 5 bis 6 Bunsen'sche Paare von gewöhnlicher Dimension, zu einem einzigen Paare von sechsfacher Oberfläche geordnet, als Elektromotor anwendet. Die den Enden des Eisencylinders zunächst liegenden Windungen tragen in diesem Falle das meiste zur magnetischen Wirksamkeit bei; man thut daher wohl, die Windungen, in einigen wenigen Lagen über einander, den Enden möglichst nahe zu rücken, und jedenfalls nicht über die ganze Länge des Stabes auszubreiten. Durch eine Verlängerung des letzteren über die zur Anbringung der Windungen nothwendigen Gränzen hinaus bringt keinen Nutzen.

Die Masse des Ankers muss verhältnissmässig mit der Dicke des Elektromagnets ebenfalls zunehmen.

Der elektrische Strom bietet auch ein sehr wirksames Hilfsmittel, um bleibenden Magnetismus in Stahlstangen hervorzurufen. Es genügt, einen Stahlstab durch eine elektrische Drahtrolle zu schieben, um den natürlichen Gleichgewichtszustand ihrer magnetischen Kräfte augenblicklich und bleibend zu stören. Um gut gehärteten Stahl so vollständig zu magnetisiren, als es seine Coercitivkraft gestattet, ist es nicht sowohl erforderlich, eine recht grosse Anzahl Drahtwindungen und einen Elektromotor von entsprechendem Umfange zur Verfügung zu haben, als vielmehr eine bedeutende zersetzende Kraft gegen jeden Punkt der Stahlstange zu richten. Es bedarf hierzu nur einer mässigen Anzahl Umwindungen eines 4—5 Mm. dicken Kupferdrahts, die zu einem ganz schmalen, aber hohen Ringe geordnet werden. Anstatt des Drahts kann man auch mit Vortheil einen Kupferstreifen gebrauchen, der 1 Mm. dick, 20 Mm. breit und lang genug ist, um 20—30 Windungen über einander daraus bilden zu können. Eine Windung ist von der andern durch geleimtes Papier getrennt. Die der Stahloberfläche am nächsten stehenden Windungen tragen verhältnissmässig das meiste zur Ueberwindung der Coercitivkraft bei; es ist daher nicht ohne Bedeutung für die Wirksamkeit der Ring- oder Bandspirale, die Höhlung nicht gröfser zu wählen als nöthig ist, um die zu magnetisirenden Stäbe bequem durchziehen zu können.

Dieses Magnetisirungs-Verfahren hat vor den oben beschriebenen den grossen Vorzug, dass es die Entstehung von Zwischenpolen nicht zulässt, und dass es die Möglichkeit gewährt, ausserordentlich grosse, magnetisch vertheilende Kräfte gleichzeitig gegen alle Punkte einer schmalen Zone rings um den Stahlstab herum zu richten. Es ist gut, die Enden des letzteren während der Operation verankert zu halten.

Diamagnetismus. Die Pole der starken Magnete, die man unter dem Einflusse elektrischer Ströme gewinnt, äufsern auf alle Körper, welche in ihre Nähe gebracht werden, eine magnetische Einwirkung. Diese Einwirkung zeigt sich aber bei verschiedenen Körpern nicht nur in der Stärke, sondern auch der Art nach verschieden. Faraday, der Entdecker dieser merkwürdigen Thatsache, hat in Beziehung darauf die Körper in zwei Classen getheilt, welche er durch die Bezeichnungen: magnetische und diamagnetische Stoffe unterscheidet.

Alle materiellen Theile eines magnetischen Körpers werden von dem Pole des Elektromagnets, welchem sie zunächst stehen, angezogen. Alle materiellen Theile eines diamagnetischen Körpers werden von dem

Pole, welchem man sie nähert, abgestoßen. Dessenungeachtet scheint es, dass die diamagnetischen Körper gleich den magnetischen unter dem Einflusse der Pole des Elektromagnets selbst Polarität annehmen. Während jedoch der magnetische Körper an dem, einem Magnetpol zunächst stehenden Ende einen ungleichnamigen Pol erhält, wird in dem diamagnetischen unter denselben Umständen ein gleichnamiger Pol hervorgerufen.

Magnetische Körper an ungedrehter Seide so aufgehängt, dass ihre Längenrichtung in der wagerechten Ebene leicht beweglich ist, und zwischen die Pole des Elektromagnets gehängt, richten sich daher gleichlaufend mit der Verbindungslinie beider Pole, d. h. mit ihrer magnetischen Axe. Diamagnetische Körper müssen sich aber aus dieser Lage entfernen, und können nur in einer Lage winkelrecht gegen die Axe, d. i. gleichlaufend mit dem Aequator des Elektromagnets zur Ruhe kommen.

Zu der ersten Classe, deren Hauptrepräsentant das Eisen ist, gehören außerdem: Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Cerium, Titan, Palladium, Platin, Osmium, Aluminium, Sauerstoff, so wie die Mehrzahl der Verbindungen dieser Stoffe, die meisten sogar im aufgelösten Zustande. Schwach magnetisch zeigten sich noch, nach Faraday: Papier, Siegelack, Tusche, Porcellan, Asbest, Flussspath, Mennige, Zinnober, Bleisuperoxyd, Zinkvitriol, Turmalin, Graphit, Schellack, Holzkohle.

Zu der zweiten Classe gehören: Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Kadmium, Natrium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsenik, Uran, Rhodium, Iridium, Wolfram, Phosphor, Jod, Schwefel, Wasserstoff und viele Verbindungen dieser Stoffe; ferner: eisenfreies Glas, Alaun, Salmiak, Soda, Kalkspath, Weinsäure, Citronensäure, Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Harz, Wachs, Olivenöl, Terpentinöl, Kautschuck, Zucker, Stärke, Gummi, Holz, Elfenbein.

Diamagnetische mit magnetischen Körpern verbunden, stören wechselseitig ihr eigenthümliches Verhalten, so dass, je nach den Mischungsverhältnissen, bald die diamagnetische, bald die magnetische Eigenschaft vorherrscht. In der Mehrzahl derartiger Verbindungen, zumal bei dem geringsten Eisenzusatze, hat jedoch die Magnetkraft das Uebergewicht. So ist das grüne Bouteillen-Glas und auch das meiste Crown-Glas wegen seines Eisengehaltes magnetisch. Eben so das Wasser durch Zusatz weniger Tropfen einer Eisen- oder Manganlösung.

Um Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer magnetischen Beschaffenheit zu prüfen, bringt man dieselben in Glasröhren mit sehr dünnen Wänden, die dann an beiden Enden zugeschmolzen und zwischen den Polen des Elektromagnets in wagerechter Lage aufgehängt werden.

Schwach magnetische Körper, wenn sie in einem Medium von stärkerer magnetischer Beschaffenheit schwingen, z. B. verdünnte Lösung von Eisenvitriol in concentrirter, verhalten sich wie diamagnetische, d. h. sie richten sich äquatorial (winkelrecht gegen die magnetische Axe), weil das Uebergewicht der magnetischen Wirksamkeit gegen ihre Umgebung gerichtet ist und sie dadurch aus der axialen Stellung verdrängt werden. Da nun auch die gasförmigen Körper ein gewisses magnetisches Verhalten zeigen, so lässt sich die absolute Richtung eines Körpers zwischen den Polen eines Magnets nur im leeren Raume erkennen.

Um das magnetische Verhalten gasförmiger Körper zu beobachten,

versieht man die Pole des Elektromagnets mit konisch zugespitzten, nach vorn etwas abgerundeten Ansätzen und lässt zwischen den einander möglichst nahe gebrachten Spitzen gefärbte Gase oder Dämpfe aufsteigen, oder man bringt ein brennendes Gas zwischen die Spitzen, z. B. die Flamme einer Kerze, oder von Terpentinöl oder Wasserstoff u. s. w. Bei richtig angeordnetem Versuche und hinlänglicher Kraft der Pole wird man finden, dass, im Augenblicke des Eintritts des Stroms in die Windungen, das Gas von den Polen abgestoßen wird und sich winkelrecht gegen die Magnetaxe ausbreitet. Die Gase verhalten sich also in der Luft diamagnetisch. Nur Sauerstoff, so weit bekannt, macht hiervon eine Ausnahme.

Um farblose Gase zwischen den Magnetpolen sichtbar zu machen, mengt man ihnen in geringer Menge sichtbare Dämpfe bei. Faraday liefs die Gase aus einem gebogenen Rohr in der Mitte zwischen den Polen ausströmen, aufwärts wenn sie leichter, abwärts wenn sie schwerer als die Luft waren. In dem Ausflussrohr befand sich etwas Fließpapier mit Salzsäure befeuchtet. Gegenüber waren offene Auffangröhren angebracht, die kleine Stückchen Fließpapier mit Ammoniak getränkt enthielten. Je nachdem nun der Gasstrom in die eine oder andere eindrang, gab sich dies aus dem gebildeten Rauche zu erkennen. So wurde die Richtung gefunden, welche das ausströmende Gas unter dem Einflusse der Magnetpole annehmen musste. In der Luft zeigt sich nur Sauerstoff magnetisch; wurde aber die den Gasstrom umgebende Luft durch Kohlensäure ersetzt, so verhielt sich gegen diese letztere Luft Sauerstoff und Stickstoffoxyd magnetisch, dagegen Stickstoff, Wasserstoff, Steinkohlengas, ölbildendes Gas, Salzsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul diamagnetisch. Im Steinkohlengas verhielt sich auch Stickstoff, im Wasserstoffgas aber nur Sauerstoff und Luft magnetisch, die übrigen Gase diamagnetisch.

Durch Erhitzen wird die diamagnetische Beschaffenheit gasförmiger Stoffe erhöht.

Magnetische Krystallkraft. Eine besondere Eigenthümlichkeit hinsichtlich ihres Verhaltens zwischen den Polen des Elektromagnets hat man bei den Körpern in Krystallform gefunden zu haben geglaubt. Es schien nämlich, dass die Richtkraft der Krystalle (Krystallkraft) in einer engen Beziehung stehe zu der Lage ihrer optischen Axe, in der Art, dass, abgesehen von der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit eines krystallisirten Körpers im Allgemeinen, bei optisch positiven Krystallen das Bestreben vorherrscht, ihre optische Axe parallel mit der Verbindungslinie der Pole zu stellen, während optisch negative Krystalle ihre Axe winkelrecht gegen diese Linie zu stellen suchen (Plücker). Diese Annahme ist jedoch durch die neuesten Untersuchungen nicht bestätigt worden (Knoblauch und Tyndall). Vielmehr geht aus zahlreichen Beobachtungen hervor, dass das eigenthümliche Verhalten der Krystalle zwischen den Magnetpolen nur von ihrem inneren Cohäsionszustande abhängig ist. Es scheint, dass krystallisirte wie unkrystallisirte Körper, wenn sie nach verschiedenen Richtungen ungleich verdichtet sind, immer im Sinne der stärksten Zusammendrückung eine vorherrschende Richtkraft besitzen, dergestalt, dass diese Richtung, auch wenn sie nicht mit derjenigen der größten

Länge zusammenfällt, gleichwohl bei magnetischen Körpern vorzugsweise axial, bei diamagnetischen vorzugsweise äquatorial gestellt wird.

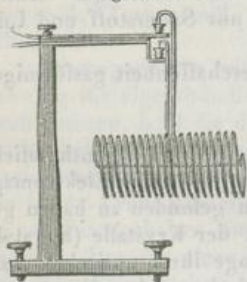
B.

Spiralmagnet. Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass der elektrische Strom eine mit seiner Intensität verhältnissmäßig wachsende Fähigkeit besitzt, die natürlichen magnetischen Kräfte des Eisens zu vertheilen und in der magnetischen Richtung geordnet zu erhalten, und dass dadurch in dem weichen Eisen ein Magnetismus von außerordentlicher Stärke hervorgerufen werden kann. Die von dem elektrischen Strome durchflossene Drahtspirale (Solenoid) spielt aber auch dann noch, wenn ihre Höhlung nicht mit Eisen ausgefüllt ist, die Rolle eines, obschon weit schwächeren Magnets, dessen Polarität mit derjenigen des durch dasselbe Drahtgewinde gebildeten Elektromagnets gleiche Richtung hat.

Das magnetische Moment des Spiralmagnets verhält sich wie die Stromstärke multiplicirt mit der Summe der Flächeninhalte sämtlicher Windungen. Seine Wirkung auf die Ferne folgt denselben Gesetzen wie ein gewöhnlicher Magnet. Er unterscheidet sich jedoch von dem letzteren wesentlich dadurch, dass er keine eigentlichen Pole, sondern nur einen einzigen Punkt der stärksten Wirksamkeit, und zwar in der Mitte hat. Senkt man daher einen leichten, beweglichen Eisenstab, am besten einen hohlen Cylinder von Eisen nur einige Linien tief in die Höhlung der Spirale, so bewegt sich derselbe dann freiwillig weiter und nimmt nach einigen Oscillationen eine solche Stellung an, dass sein Mittelpunkt mit dem der Spirale zusammenfällt.

Wenn eine elektrische Spirale, so wie Fig. 8 zeigt, an ihren beiden

Fig. 8.



Drahtenden aufgehängt wird, indem letztere, umgebogen in eiserne, inwendig verzinnete, Quecksilber enthaltende und senkrecht übereinander stehende Näpfchen tauchen, so stellt sich ihre cylindrische Axe in den magnetischen Meridian, in der Art, dass die Richtung des (positiven) Stroms den magnetischen Norden zur Linken hat.

Dieselbe Stellung gewinnt jeder einzelne ringförmige, um seinen verticalen Durchmesser bewegliche Leiter, wenn ein elektrischer Strom durch denselben geht. Jeder solcher Ring entspricht also einem Magnete mit zwei Polen, der seinen Nordpol links von der Stromesrichtung hat. Demgemäß verhält sich auch der bewegliche vom elektrischen Strome durchflossene Ring gegen jeden ihm genäherten Magnet.

Allgemeines Gesetz der Wirkung eines Magnets auf den elektrischen Strom. Ueberhaupt muss der elektrische Strom, wenn er durch einen beweglichen Leiter fließt, in ähnlicher Weise dem Eindrücke eines Magnetspols gehorchen, wie die Magnetnadel der Einwirkung des elektrischen Stromes folgen muss. Für beide Wirkungen gilt dasselbe Gesetz. Denkt man sich durch die Linie des Stroms oder bei krummlinigten Strömen durch ein Element desselben und durch den Polpunkt eine Ebene gelegt: so steht sowohl der gegen diesen Punkt, wie der gegen das betreffende Stromelement gerichtete Druck winkel-

recht auf dieser Ebene. Nur finden beide Einwirkungen im entgegengesetzten Sinne statt (vergl. Bd. III, S. 266).

In Beziehung auf diese wechselseitigen Einwirkungen lässt sich jedes Stromelement einem magnetischen Theilchen vergleichen, dessen magnetische Axe auf der durch den Magnetpol und die Stromesrichtung ihrer Lage nach bestimmten Ebene winkelrecht steht und welches seinen positiven Pol links von der Stromesrichtung hat. Der Erfolg der eintretenden Bewegung lässt sich mit Hülfe dieser Betrachtungsweise immer im Voraus beurtheilen; auch begreift man hiernach, warum bewegliche Stromleiter dazu gebracht werden können, um feste Magnetpole, oder umgekehrt leicht bewegliche Magnetstäbe um feste Stromleiter zu rotiren.

Wirkungen elektrischer Ströme aufeinander (Elektrodynamische Erscheinungen). Die magnetische Kraft eines elektrischen Stroms äußert sich auch auf diejenige benachbarter Ströme. Sind zwei Stromleiter gleich gerichtet und ist der eine beweglich, so wird er von dem andern angezogen oder abgestoßen, je nach dem die durch beide gehenden elektrischen Ströme sich in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne bewegen. Sind beide Stromleiter gegen einander geneigt und gehen die Ströme nach dem Scheitelpunkte des Winkels, welchen ihre Richtungen bilden, oder entfernen sich beide von dem Scheitelpunkte, so ziehen sie einander an. Bewegt sich aber der eine Strom gegen den Scheitelpunkt, während sich der andere von demselben entfernt, so findet Abstossung statt. Aus diesen Regeln folgt z. B., dass geradlinigte elektrische Ströme, deren Richtungen einander durchkreuzen, oder auch Kreisströme, deren Ebenen einander durchkreuzen und die außerdem so gegen einander gestellt sind, dass entweder ihre Mittelpunkte zusammenfallen, oder doch der Mittelpunkt des beweglichen ringförmigen Leiters in der Axe des feststehenden liegt, sich so zu stellen suchen, dass sie gleich gerichtet und in gleichem Sinne nebeneinander herlaufen. Angenommen, der bewegliche Ring *acb*, Fig 9,

Fig. 9.



sey in der Ebene des feststehenden aufgehängt, der Strom durchdringe aber beide nach entgegengesetzten Richtungen, so wird sich der erstere um 180° drehen und in dieser neuen Lage nach einigen Schwingungen zur Ruhe kommen.

Die Art der wechselseitigen Einwirkung elektrischer Ströme, je nach der Lage der von diesen Strömen durchflossenen Leiter, lässt sich mit Hülfe obiger Regeln nicht immer sogleich übersehen. Häufig vielmehr ergibt sich dieselbe erst aus einer genaueren Betrachtung des Einflusses der einzelnen Stromtheile aufeinander. Zur Bestimmung dieses Einflusses gelten folgende Erfahrungssätze.

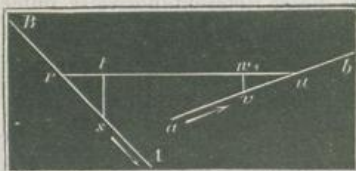
Je zwei Stromelemente, die einander parallel gegenüber und auf ihrer Verbindungslinie rechtwinklig stehen, ziehen sich an, wenn sie in gleichem Sinne fortschreiten; sie stoßen sich aber ab, wenn ihre Bewegungen in entgegengesetztem Sinne geschehen.

Laufen sie in derselben Richtung hinter einander her, so tritt Abstossung ein; Anziehung dagegen, wenn sie einander entgegen laufen oder sich von einander entfernen.

Trifft die Richtungslinie des einen Elementes senkrecht auf die Mitte des andern, so findet gar keine Einwirkung statt.

Befinden sich endlich zwei Stromelemente rs und uv (Fig. 10) im geradlinigten Abstände ru von einander in beliebiger Lage im Raume,

Fig. 10.



so darf die einem jeden derselben entsprechende Kraft, nach dem Gesetze des Parallelogramms der Kräfte, in zwei oder nach Befinden drei Seitenkräfte, nach der Verbindungslinie ru und winkelrecht gegen diese Linie zerlegt werden. Die Wirkun-

gen der so bestimmten Seitenkräfte fallen dann je paarweise in die eine oder andere der vorerwähnten Systeme.

Die Stärke der wechselseitigen Einwirkung (Anziehung oder Abstossung) je zweier dieser Kräfte, steht ausserdem im zusammengesetzten Verhältnisse ihrer Intensitäten und im umgekehrten zum Quadrate ihres Abstandes.

Die Wechselwirkungen elektrischer Ströme und deren Gesetze sind bald nach der Entdeckung des Elektromagnetismus von Ampère aufgefunden worden. Um dieselben mit den zwischen elektrischen Strömen und Magneten beobachteten Einwirkungen in Einklang zu bringen, hat er eine eigenthümliche, nach ihm benannte Theorie aufgestellt, welcher der Gedanke zu Grunde liegt, dass der Magnetismus des Eisens auf dem Daseyn elektrischer Ströme beruhe, welche jedes Eisentheilchen ohne Aufhören umkreisen.

Besäßen nämlich die Atome des Eisens keine ursprüngliche statische Polarität, aber man vermöchte jedes Eisentheilchen mit einem elektrischen Strome (Elementarstrom) zu umgeben, der, ohne sich aus dem ihm angewiesenen Raume entfernen zu können, im Uebrigen doch den gewöhnlichen, vorher erwähnten Gesetzen elektrischer Ströme unterworfen wäre, so müssten Erscheinungen eintreten ganz von der Art, wie sie aus der Einwirkung der Magnete auf einander und der Magnete auf elektrische Ströme wirklich hervorgehen.

Ampère nimmt daher an, dass die magnetische Polarität der Eisenatome derjenigen des Kreisstroms nicht nur in der Wirksamkeit ähnlich, sondern von ganz gleicher Natur sey. Dieser Ansicht gemäß würde die Wirkung des Magnetisirens darin bestehen: den Elementarströmen, die im natürlichen Zustande die mannigfaltigsten Richtungen haben, eine gleiche Richtung der Bewegung zu ertheilen, dergestalt, dass sie sich in ihrer Wirksamkeit nach Außen unterstützen und sich ähnlich wie die Elemente des schraubenförmig gewundenen Stromes zu einer Reihe paralleler Kreisströme ergänzen. Im Sinne dieser Theorie ist auch die erdmagnetische Kraft eine Folge paralleler elektrischer Ströme, welche in der Richtung von Ost nach West die Erde umkreisen.

Will man diese Hypothese, nach welcher die elektromagnetischen Erscheinungen nichts anders sind, als elektrodynamische, d. h. Wirkungen elektrischer Ströme aufeinander, als die wahre Grundlage zur Erklärung

dieser Erscheinungen nicht gelten lassen, so muss man ihr doch den Werth einer zuverlässigen Stütze zur näheren Beleuchtung derselben zugestehen, ja den des einzigen bis jetzt bekannten Hilfsmittels, um die magnetischen, elektromagnetischen, elektrodynamischen, so wie die nun folgenden, im Jahre 1831 von Faraday entdeckten Inductions-Erscheinungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte auffassen zu können.

Elektrische Induction; Volta-Induction; Elektrodynamische Vertheilung. Jeder elektrische Strom, der an einem Leiter der Elektrizität vorübergeht, bewirkt in demselben im Augenblicke seines Entstehens oder Anwachsens und eben so im Augenblicke seiner Abnahme und seines Verschwindens eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes und das Auftreten eines Stroms von sehr kurzer Dauer, gleichsam einer Stromwelle.

Dieser Vorgang wird elektrodynamische Vertheilung (Induction) genannt. Mit Beziehung darauf nennt man den aus dem Elektromotor unmittelbar sich ergießenden oder primären Strom, den vertheilenden (inducirenden); und den Draht, durch welchen er läuft, Inductor. Der durch das gestörte Gleichgewicht erzeugte, also mittelbare oder secundäre Strom, heißt Vertheilungs-Strom, auch inducirter oder Inductions-Strom.

Die Entstehung und Richtung inducirter Ströme bindet sich an folgende Regeln:

Laufen zwei isolirte Leiter (mit Seide überspinnene Drähte) parallel neben einander her, sind z. B. beide neben einander um eine Rolle gewickelt, und lässt man in den einen (*a*) einen elektrischen Strom eindringen, während die Enden des andern (*b*) leitend, etwa durch Einschluss des Galvanometerdrahts verbunden sind, so wird in dem Drahte *b* ein Strom hervorgerufen, dessen Richtung derjenigen des inducirenden Stroms entgegengesetzt ist. Das Gleichgewicht stellt sich aber alsbald wieder her, die Galvanometernadel kehrt zur früheren Stellung zurück und weicht aus derselben, so lange der ursprüngliche Strom mit unveränderter Stärke fortdauert, nicht wieder ab.

Vermehrt man jedoch, ohne die Kette zu öffnen, die Stärke des ursprünglichen Stroms, z. B. durch Herausnehmen eines Theiles der Drahtlänge, so wird die Nadel von Neuem und im gleichem Sinne wie vorher abgelenkt. Diese Einwirkung dauert so lange, als der inducirende Strom an Stärke zunimmt.

Vermindert sich der inducirende Strom oder verschwindet er ganz, unterbricht man z. B. die Kette, so entsteht in dem Nebendrahte eine neue Stromwelle, deren Richtung aber jetzt mit derjenigen des erzeugenden Stromes übereinstimmt.

Durch abwechselndes Schließen und Oeffnen der primären Kette erhält man also in dem Nebendrahte je zwei Ströme nach einander, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind. An Stärke sind diese beiden Inductionsströme einander gleich, denn jeder für sich bewirkt dieselbe Ablenkung der Galvanometernadel.

Dieselbe Wirkung wie durch abwechselndes Schließen und Oeffnen der primären Kette erreicht man, wenn der geschlossene, etwa mit dem Galvanometerdraht verbundene Leiter, dem erzeugenden Strome in paralleler Lage genähert oder von demselben entfernt wird. Hat man z. B. zwei Drahtgewinde, von welchen das eine eine Höhlung von hinläng-

licher Weite bildet, um das andere darin aufnehmen zu können, und lässt durch die eine dieser Drahtrollen den ursprünglichen Strom laufen; nähert man dann die andere und schiebt sie über die erstere oder (wenn sie die engere ist) in deren innere Höhlung, so entsteht der entgegengesetzte Inductionsstrom; beim Herausziehen der gleich gerichtete.

Diese Regel verliert jedoch ihre Geltung, so wie die Drähte nicht mehr parallel laufen. Man kann sich dann nach der folgenden, ganz allgemein geltenden Regel zurecht finden:

Wenn in der Nähe eines metallischen Leiters ein elektrischer Strom entsteht, oder seinen Zustand ändert (z. B. stärker oder schwächer wird oder eine andere Lage erhält), oder auch wenn in der Nähe eines Stroms von unveränderlicher Beschaffenheit sich ein Leiter bewegt, so wird in letzterem ein Strom erzeugt, welcher eine der seinigen gerade entgegengesetzte Richtung haben müsste, um vermöge seiner Wechselwirkung auf den inducirenden Strom die Art Bewegung hervorbringen zu können, welche wirklich stattgefunden hat.

Z. B. zwei Drahtringe, die einander parallel gegenüberstehen und von entgegengesetzt gerichteten Strömen durchflossen sind, stoßen sich ab. Ist der eine um einen Durchmesser als Axe drehbar, so dreht er sich um 180° , so dass dann beide Ströme wieder parallel, aber je in gleichem Sinne fließen. Ist der bewegliche Ring noch frei von strömender Elektrizität, und wird er durch eine äußere Kraft um 180° gedreht, so entwickelt sich in demselben ein Inductionsstrom, dessen Richtung, bezogen auf die Stellung des Rings, nach vollendeter Drehung die entgegengesetzte des inducirenden Stromes ist.

Es ist einleuchtend, dass jede inducirende Einwirkung, ausgeübt auf eine Drahtwindung, sich auf eine Anzahl paralleler Windungen desselben Leitungsdrahtes in ähnlicher Weise wiederholen muss. Durch Vermehrung der Windungen einer Inductionsrolle und vorausgesetzt, dass alle dem inducirenden Einflusse genügend unterworfen sind, kann daher die Kraft des Inductionsstroms gesteigert werden. Bis zu welcher Gränze dieses Mittel Gewinn bringt, darüber giebt das Ohm'sche Gesetz Aufschluss, indem es lehrt, dass für eine gegebene Kupfermasse der Inductionsrolle, die größte Menge inducirter Elektrizität immer dann in Umlauf gesetzt wird, wenn der Leitungswiderstand des um die Rolle gewickelten Inductionsdrahtes dem äußeren Leitungswiderstande gleichkommt.

Magneto-Induction. Wenn eine inducirende (vom elektrischen Strome durchflossene) Drahtrolle einen Eisenkern einschließt, so wird ihre inducirende Kraft in sehr auffallender Weise verstärkt, während die Richtung des Inductionsstroms dieselbe bleibt, wie vor der Anwesenheit des weichen Eisens.

Nach der Ampère'schen Theorie erklärt sich dieses Verhalten dadurch, dass der Eisenkern, so lange er unter dem Einflusse des primären Stromes magnetisch ist, von elektrischen Strömen umkreist wird, welche in gleichem Sinne gehen, wie die in den Drahtwindungen befindlichen. Durch den Zutritt des Eisenkerns ist also gleichsam die Anzahl der inducirenden Windungen vermehrt worden, ohne dass doch die Stärke des ursprünglichen Stroms die geringste Aenderung erfuhr.

Mit Hilfe des dauernden Magnetismus der Stahlmagnete werden

Inductionsströme auch ohne Beihülfe eines ursprünglichen Stroms hervorgerufen, so oft man einen Stabmagnet einem geschlossenen Stromleiter nähert oder ersteren von letzterem entfernt. Diese Wirksamkeit ist nach dem Vorbergehenden verständlich, wenn man sich erinnert, dass jeder bleibende Magnet sich wie ein Drahtgewinde verhält, das von einem ununterbrochenen elektrischen Strome umflossen wird.

Die durch Magnetismus inducirten Ströme werden magnet-elektrische Ströme genannt. Sie unterscheiden sich übrigens durch nichts von den Volta-elektrischen. Ihre Richtung lässt sich, gestützt auf die folgende Regel, immer mit Sicherheit voraus bestimmen.

Wird ein Leiter in der Nähe eines Magnets oder umgekehrt ein Magnet in der Nähe eines Leiters in Bewegung gesetzt, so erhält der in dem letzteren hervorge-rufene Vertheilungsstrom eine Richtung, welche derjenigen entgegengesetzt ist, die ein durch denselben Leiter gehender Strom haben müsste, um in Folge seiner Wechselwirkung auf den Magneten eben die Bewegung hervorbringen zu können, welche unter dem Einflusse äußerer mechanischer Kräfte wirklich stattgefunden hat.

Ein sehr gewöhnliches Verfahren, Magnet-Elektricität zu entwickeln, besteht darin, eine hohle Drahtrolle (Inductionsrolle) über den einen Pol eines Magnetstabs bis zur Mitte desselben zu schieben. Die Richtung des so inducirten Stroms ist derjenigen der hypothetischen Ströme im Magnete entgegengesetzt. Wird dann die Rolle weiter fort über den andern Pol hinausgeschoben, oder auch wird sie in die frühere Lage zurückgezogen, so entsteht der zweite Inductionsstrom, der mit den hypothetischen Strömen des Magnets in gleichem Sinne läuft.

Ist die Inductionsrolle mit einem Kerne von weichem Eisen ausgefüllt, dem ein Magnetpol fast bis zur Berührung genähert oder davon entfernt wird, so hat man im Wesentlichen dasselbe Verfahren wie vorher, nur in etwas abgeänderter Form.

Hat man der Drahtrolle eine solche Stellung gegeben, dass ihre cylindrische Axe in die Längenrichtung eines nahe liegenden Magnetstabs fällt und dreht man sie dann um einen Durchmesser der mittelsten Windung um 180° , so verhält sie sich ganz so, wie in dem weiter oben erwähnten Beispiel der von einem Kreisstrom in ähnlicher Weise gedrehte Ring, d. h. es entsteht in ihr eine Stromwelle, deren Richtung, bezogen auf die letzte Stellung der Rolle, derjenigen der hypothetischen Ströme des Magnets entgegengesetzt ist. Bringt man hierauf die Rolle in die frühere Stellung zurück, gleichgültig ob sie vorwärts oder rückwärts gedreht wird, so bildet sich ein zweiter Strom in umgekehrter Richtung.

Auf diesem Wege können auch durch den Erdmagnetismus Ströme inducirt werden, wenn die Drehung parallel mit der Ebene des magnetischen Meridians erfolgt, d. h. wenn die Drehaxe auf dieser Ebene winkelrecht steht.

Es ist vollkommen einleuchtend, dass Wirkungen von derselben Art, wie die so eben beschriebenen, und nur in der Stärke abweichend, eintreten müssen, wenn das Drahtgewinde, anstatt der Drehung um 180° , nur einen Theil dieses Bogens unter übrigens gleichen Umständen wie vorher beschreibt. Dies wird aber der Fall seyn, wenn eine Drahtrolle

vor einem Magnetpole, oder wenn eine Magnetnadel im Innern eines Gewindes hin und her schwingt.

Aus diesem Grunde wirkt die bewegte Galvanometernadel inducirend auf den Multiplicatordraht, und die Stromwellen, welche dadurch in Umlauf gesetzt werden, haben immer eine solche Richtung, dass sie der Nadel eine ihrer wirklichen Bewegung entgegengesetzte einzuprägen und demnach die Schwingungsweiten zu vermindern suchen. Weicht z. B. der Nordpol der Nadel westlich ab, so geht ein Strom durch die Windungen, dessen Richtung, wenn die Drehung der Nadel 90° betrüge, diejenigen der sie umkreisenden hypothetischen Ströme entgegengesetzt seyn müsste. Gemäfs dieser Richtung strebt der inducirte Strom die Nadel von West nach Ost zu treiben. Bewegt sie sich später wirklich in diesem Sinne, so wird, so lange sie ostwärts fortschreitet, ein Strom inducirt, der sie westlich zu treiben sucht u. s. f. Dieser Einfluss äufsert sich um so kräftiger, je weniger die inducirte Elektrizität in der Circulation gehemmt ist. Am Besten eignet sich dazu ein einfacher, ziemlich dicker, geschlossener Metallring, der die Galvanometernadel, gleichlaufend mit den Multiplicatorwindungen, z. B. als Unterlage derselben dienend, umgiebt. Eine solche Vorrichtung heißt Dämpfer. Sie wird mit Erfolg benutzt, um die lästigen Bewegungen der Magnetnadel zu mäfsigen (zu dämpfen), ohne doch auf die durch einen elektrischen Strom veränderte Gleichgewichtslage den geringsten Einfluss äufsern zu können, indem die Gegenströme erlöschen, so wie die Nadel in der neuen Lage zur Ruhe gekommen ist.

Die inducirte Elektrizität wirkt nicht blofs auf die Magnetnadel, d. h. ihre Thätigkeit beschränkt sich nicht darauf, dem Leiter, welchen sie durchströmt, magnetische Kraft zu verleihen, sie besitzt vielmehr alle Eigenschaften elektrischer Ströme. Sie erwärmt dünne Metalldrähte, bewirkt chemische Zersetzungen, kann benutzt werden physiologische Effecte hervorzubringen, und erzeugt, an Leitern der Elektrizität vorübergehend, ihrerseits selbst wieder Inductionsströme. Um auffallende Erscheinungen der Art hervorzurufen, bedarf es jedoch nicht nur starker inducirender Kräfte, sondern auch öfterer Wiederholung der Induction in kurzen auf einander folgenden Zeiträumen. Eine Wiederholung in rascher, regelmäfsiger Zeitfolge ist nicht wohl ohne Beihülfe einer Maschine zu bewerkstelligen. Man hat daher, je nachdem der elektrische Strom, sey es allein, sey es in Verbindung mit einem Eisenkerne, oder ein Stahlmagnet als Inductionsmedium benutzt werden soll, zwei in der Anordnung von einander abweichende Systeme von Maschinen ersonnen. Man kann sie durch die Namen: strom-elektrische (Volta - elektrische) und magnet - elektrische Inductions-Maschine unterscheiden.

Strom-elektrische Maschine. Um eine Reihe von Inductionsströmen mit Hülfe eines primären Stroms zu erhalten, bedarf es häufiger Unterbrechung des letzteren. Dazu kann eine kreisförmige, am Rande gezackte Metallplatte dienen, die mittelst einer Kurbel um eine durch ihren Mittelpunkt gehende Axe gedreht wird. Das eine Ende des Elektromotors ist mit der Platte, durch Vermittelung ihres metallischen Zapfens, leitend verbunden; das andere Ende steht in Verbindung mit einem etwas federnden Kupferstreifen, der auf den Zacken ruht und während der Drehung der kreisförmigen Platte von einer Zacke zur andern

überspringt. Jedes Ueberspringen bewirkt eine Unterbrechung des Stroms und folglich die Erzeugung von zwei Stromwellen, die unmittelbar hinter einander den Inductionsdraht durchlaufen. Letzterer ist entweder auf einer Spule für sich, oder, wie es gewöhnlich geschieht, neben dem Inductordraht (durch welchen der primäre Strom geht) aufgewickelt. Um das Klappern während der Drehung der Scheibe zu vermindern, pflegt man den Zwischenraum von einer Zacke zur andern mit Holz auszufüllen. Anstatt der gezackten Scheibe kann man aber auch mit gleichem Erfolg das Blitzrad (Bd. II, S. 847) anwenden. Ein sinnreicher von Neef und Wagner erfundener Mechanismus macht beide Vorrichtungen entbehrlich, indem er die regelmäßige Unterbrechung des Stroms durch die Maschine selbst besorgen lässt. Fig. 11 zeigt diese stromelektrische Inductions-Maschine in ihrer ursprünglichen Form; Fig. 12 den Unterbrechungsapparat für sich.

Fig. 11.

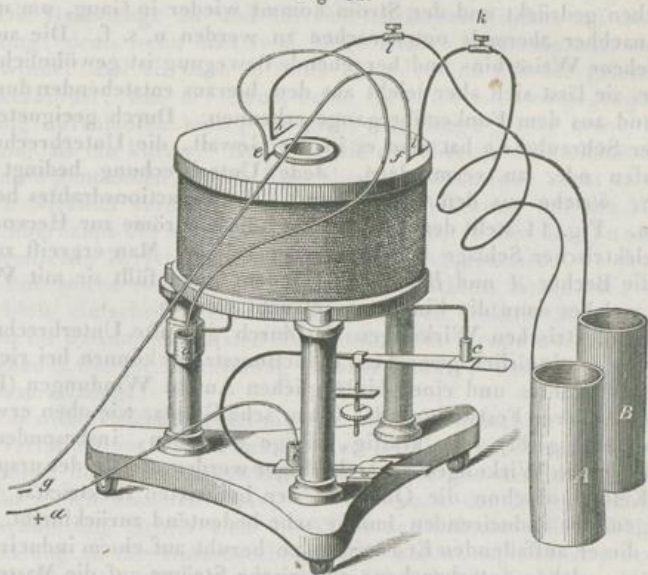
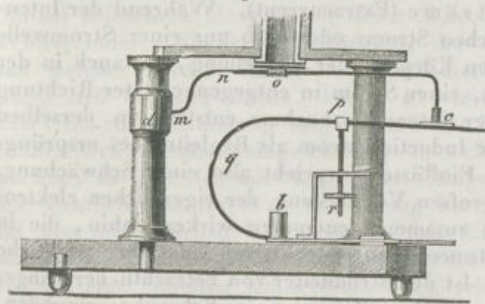


Fig. 12.



Die Rolle ist mit zwei überspannenen Drähten umwickelt, von welchen der eine mit dem Elektromotor (zwei bis drei Daniell'schen Paaren) verbunden wird, um in dem anderen Inductionsströme hervorzurufen. Die innere Höhlung dieser Rolle enthält einen hohlen,

der Länge nach aufgeschlitzten Eisenkern, oder besser noch, sie wird mit

einem Bündel von weichem Eisendraht ausgefüllt. *mnc*, Fig. 12, ist ein federnder Kupferstreifen, der bei *m* fest gehalten wird und bei *o* eine kleine Platte von weichem Eisen trägt. Letztere schwebt unter dem Eisenkerne der Inductionsrolle, ohne jedoch damit in Berührung zu kommen. Bei *c* endigt der Kupferstreifen in eine Platinspitze und ruht auf einem Platinscheibchen, das an dem Kupferdrahte *cqb* fest geschraubt ist. Letzterer ist etwas biegsam und erlaubt mittelst der Schraube *pr* ein Senken oder Erheben des Platinscheibchens. Der primäre Strom, nachdem er den Inductordraht durchströmt hat, wird nach *d* geleitet und gelangt so durch die Metallverbindung *mcb* zu seiner Quelle zurück. Der Eisenkern in der Drahtrolle, magnetisch geworden, zieht die Eisenplatte *o* an, entfernt dadurch die Platinspitze von ihrer Unterlage und unterbricht den Strom. In Folge dieser Unterbrechung verliert sich aber der Magnetismus sogleich wieder, die Platinspitze wird durch die Federkraft des Kupferstreifens von Neuem gegen das Platinscheibchen gedrückt und der Strom kommt wieder in Gang, um unmittelbar nachher abermals unterbrochen zu werden u. s. f. Die auf die beschriebene Weise hin- und hergehende Bewegung ist gewöhnlich nicht sichtbar, sie lässt sich aber leicht aus dem hieraus entstehenden dumpfen Tone und aus dem Funkenübergange erkennen. Durch geeignete Stellung der Schraube *rp* hat man es in der Gewalt, die Unterbrechungen zu häufen oder zu vermindern. Jede Unterbrechung bedingt zwei Ströme, welche aus den Enden *l* und *k* des Inductionsdrahtes hervordringen. Fig. 11 stellt den Fall vor, wo diese Ströme zur Hervorbringung elektrischer Schläge benutzt werden sollen. Man ergreift zu dem Ende die Becher *A* und *B* mit den Händen, oder füllt sie mit Wasser an, in welches dann die Finger eingetaucht werden.

Die elektrischen Wirkungen des durch gehäufte Unterbrechungen gleichsam continuirlich gemachten Inductionsstroms können bei richtiger Wahl des Drahtes und einer hinlänglichen Anzahl Windungen (Bedingungen, zu deren Feststellung das Ohm'sche Gesetz, wie oben erwähnt, die Anleitung giebt) sehr kräftig, einige derselben, insbesondere die physiologischen Wirkungen sogar kräftiger werden als die der ursprünglichen Kette, obschon die Quantität der inducirten Elektricität hinter derjenigen der inducirenden immer sehr bedeutend zurückbleibt. Der Grund dieser auffällenden Erscheinungen beruht auf einem inducirenden Einflusse, welchen unterbrochene elektrische Ströme auf die Masse ihres eignen Leiters ausüben.

Inducirte Nebenströme (Extracurrent). Während der Intensitätszunahme eines elektrischen Stroms oder auch nur einer Stromwelle sucht dieselbe, wie in allen Körpern der Umgebung, so auch in der Masse ihres eignen Leiters, einen Strom in entgegengesetzter Richtung zu induciren; während der Intensitätsabnahme entsteht in derselben Masse ein gleich gerichteter Inductionsstrom als Begleiter des ursprünglichen. Der erstere dieser Einflüsse entspricht also einer Schwächung, der zweite einer eben so großen Verstärkung der eigentlichen elektromotorischen Kraft. Beide zusammengenommen wirken dahin, die in Umlauf gesetzte Elektricitätsmenge zu concentriren oder ihre wirkliche Entladungszeit abzukürzen. Ist der Stromleiter von beträchtlicher Länge, ein langer Draht, und hat man denselben zu einer Schraube gewunden, so steigern sich diese Einflüsse bedeutend, weil eine jede Windung

inducirend auf die benachbarten wirkt und selbst wieder dem Einflusse dieser unterworfen ist. Durch Einschieben eines Eisenkerns oder besser eines Bündels Eisenstifte in die Rolle muss der Gegensatz noch auffallender hervortreten, weil der verschwindende Magnetismus des Eisens bei jeder Unterbrechung in gleichem Sinne wirkt, wie der verschwindende Strom im Kupferdrahte.

Man verbinde die Platten eines constanten elektrischen Paares durch einen kurzen Draht; man wird, wie man auch dabei verfahren mag, nur schwache Funken erhalten. Schließt man die Kette durch die Hände, so empfindet man keinen Schlag. Verwendet man aber als Schließungsdraht die Schraubenrolle, so fühlt man beim Oeffnen der Kette, wenn man zuvor beide Drahtenden mit den Händen gefasst hatte, einen Schlag. Zugleich zeigt sich trotz des vermehrten Leitungswiderstandes an der Trennungsstelle ein glänzender Funke. Im Augenblicke der Schließung wird weder ein Funke noch die geringste Nervenerschütterung bemerkbar. Die Drahtlänge an und für sich hat keinen Einfluss auf diese Erscheinung; denn wenn man zwei lange Drähte neben einander um eine Rolle windet und sie dann so unter einander und mit der galvanischen Kette verbindet, dass der Strom beide Gewinde nach entgegengesetzter Richtung durchlaufen muss, so giebt der lange Draht keine bessere Wirkung als ein kurzer. Auch ist die circulirende Elektrizitätsmenge, im Ganzen genommen, durch Einschluss der Drahtrolle nicht vermehrt, sondern wirklich vermindert worden. Die Wirkung auf die Magnetnadel, überhaupt die magnetischen Wirkungen, so wie die Quantität der chemischen Zersetzung haben merklich abgenommen. In der That treten nur solche elektrische Effecte in verstärktem Grade auf, welche nicht bloß einfache Functionen der bewegten Elektrizitätsmenge sind, sondern im zusammengesetzten Verhältnisse der Menge und Entladungszeit stehen, wie die Erwärmung dünner Drähte, der Nervenreiz, die Wasserzersetzung.

Um diese Erscheinungen mit der Inductionsmaschine hervorzubringen, verbindet man die Punkte *b* und *d* (Fig. 11) durch eine Nebenschließung, deren Leitungswiderstand demjenigen des Inductordrahtes ungefähr gleich kommen muss, d. h. je nach der Beschaffenheit der Nebenschließung richtet sich die Wahl der Inductorrolle. Die Lichtentwicklung an der Unterbrechungsstelle nimmt sogleich ab, denn ein Theil der Elektrizität nimmt jetzt ihren Weg durch die Nebenschließung und im Augenblicke der Unterbrechung wendet sich fast die ganze in Umlauf befindliche Menge nach dieser Seite, als der Seite des kleinsten Widerstandes. Ein feiner Eisendraht, der die Nebenschließung bildet und welcher, wenn der Strom ohne Unterbrechung durch denselben ging, sich kaum erwärmte, kann, so wie man die Maschine in Gang setzt, bis zur Entzündung erhitzt werden. Hat man ein Glas mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet, in welches zwei Platindrähte eintauchen, so lässt sich mit Hülfe eines einzigen Daniell'schen Paares eine ziemlich lebhaftere Wasserzersetzung hervorbringen. Die Wirkung auf den menschlichen Körper unter dem Einflusse desselben Elektromotors und einer mit Eisendraht gefüllten Rolle von 800 bis 1000 Windungen eines dünnen Kupferdrahtes ist sehr mächtig. Die Schläge pflanzen sich durch mehrere Personen fort, wenn diese sich mit benetzten Händen anfassen. Wird die Nebenleitung durch Eintauchen zweier

Metallplatten in einen Wasserbehälter von Glas oder Porcellan (elektrisches Bad) geschlossen und taucht man die Hände oder auch nur eine Hand in das Wasser zwischen beiden Platten, so empfindet man an den benetzten Stellen ein eigenthümliches Prickeln und Brennen in Folge der eindringenden Elektrizität, welche den Weg durch den menschlichen Körper dem zwar kürzeren, aber schlechter leitenden durch das Wasser vorzieht.

Magnetelektrische Maschine. Um mit Hilfe eines Stahlmagnets eine Folge elektrischer Ströme zu erzielen, muss entweder ein Hufeisenmagnet vor einem mit Draht umwickelten Eisenkern, oder umgekehrt der Eisenkern vor den Polen des Magnets in rotirende Bewegung gesetzt werden. Zu diesem Zwecke hat zuerst Pixii eine Maschine ausgeführt, die nach der Hand hauptsächlich von Saxton, Eттingshausen und Stöhrer verbessert worden ist. Sie wird gegenwärtig von vielen Mechanikern und je nach den Zwecken ihres Gebrauchs in mannigfaltigen Größenverhältnissen verfertigt. Das Nähere der Einrichtung wird sich aus der folgenden Beschreibung einer kleinen Stöhrer'schen Maschine ergeben. *aa* (Fig. 13) ist ein doppel-

Fig. 13.

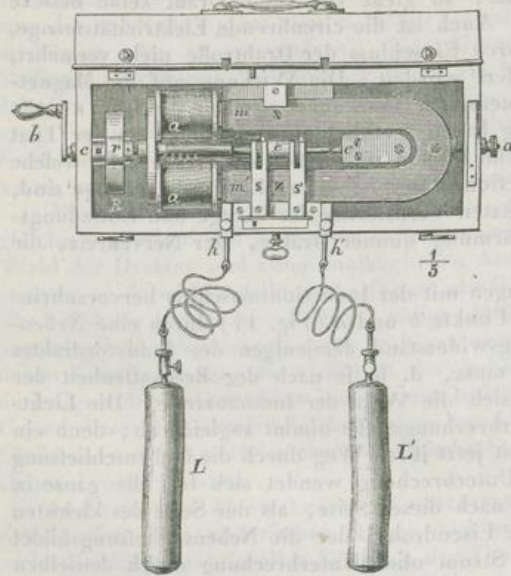
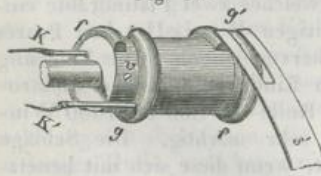


Fig. 14.



schenklicher, mit Kupferdraht bewickelter Eisenkern (der Inductor); er lässt sich vor den Polen eines Hufeisenmagnets *mm'* um die wagerechte Axe *cc* drehen. Das hierzu erforderliche Triebwerk besteht aus der Kurbel *b* und den Rollen *R* und *r*, von welchen die erstere auf der Kurbelaxe, die kleinere *r* auf der Inductoraxe *cc* sitzt. Beide Rollen sind von Holz, auf dem Umfange mit Leder umspannt und wider einander gepresst. Die hierdurch entstehende Reibung genügt, um die drehende Bewegung von der grösseren auf die kleinere Rolle zu übertragen.

Der Magnet besteht aus 5 Streifen, jeder von 5 Mm. Dicke, sie sind zusammengeschraubt, an der Vorderseite eben abgeschliffen und können mittelst der Stellschraube *d* der Vorderseite des Inductors genähert oder davon entfernt werden. Auf der eisernen Welle *cc* sitzt ein hohler Messingcylinder *e*, der in Fig. 14 in größerem Maafsstabe abge-

bildet ist. Er kann mittelst der Schraube σ in jeder Stellung um die Welle herum befestigt werden. Den mittleren Theil dieses Cylinders umschliesst eine zweite Messinghülse gg' , welche von der ersteren durch Holzfütterung aufs Sorgfältigste isolirt ist. Jede von beiden durch Holz getrennte Abtheilungen trägt zwei stählerne Halbringe, welche so angebracht sind, dass f und f' , auf der äusseren Abtheilung aufgelöthet, und eben so g und g' , auf der inneren Abtheilung aufgelöthet, sich je zu einem vollständigen Ringe ergänzen. Die von den Inductionsrollen a , a' auslaufenden Drahtenden sind an Stiften K und K' befestigt, wodurch das eine Drahtende mit dem äusseren, das andere mit dem inneren Messing-Cylinder in leitende Verbindung gesetzt wird. Mittelst der federnden Stahlstreifen s und s' , die an dem Gestelle angeschraubt sind und während der Umdrehung der Welle über die Halbringe schleifen, kann dann die entwickelte Elektrizität weiter fortgeführt werden. Die Streifen s und s' sind gabelförmig ausgeschnitten und so gegen die Halbringe gerichtet, dass von einer halben Umdrehung zur andern, abwechselnd der äussere und mittlere Cylinder, mit jeder Gabel in Berührung kommen muss. In demselben Augenblicke, z. B. wo der Halbring g' den Streifen s' verlässt, wird der Halbring g (der gleich g' auf der Mittelhülse sitzt) von dem Streifen s ergriffen. Bei dieser Anordnung (eine richtige Stellung der Halbringe zu den Inductionsdrähten vorausgesetzt) wird es möglich, die auf einander folgenden und entgegengesetzten Inductionsströme zu einem einzigen gleichartigen und also auch durch seine Einwirkung auf die Galvanometernadel bestimmbaren Strome zu vereinigen, und dadurch die Wirksamkeit der magnetelektrischen Maschine mit derjenigen einer galvanischen Kette zu vergleichen. — Der magnetelektrische Strom, mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung (des Commutators) gleichartig gemacht, besteht zwar immer nur aus einer Reihe von Wellen oder periodisch zu- und wieder abnehmenden Strömen, aber diese Perioden folgen bei einer gleichförmigen und hinlänglich schnellen Drehung so regelmässig und rasch auf einander, dass sie die Magnetenadel fast mit derselben Beständigkeit ablenken, wie der Strom einer constanten Kette. Sie können daher innerhalb der Gränze der Stärke, welche sie besitzen, die letzteren ersetzen, um z. B. magnetische oder chemische oder auch selbst wieder Inductionserscheinungen hervorzurufen. Dabei muss nur immer Sorge getragen werden, dass das Drahtgewinde, welches den Inductor umgiebt, so gewählt ist, dass sein Leitungswiderstand von dem des übrigen Theils der Kette, durch welche der magnetelektrische Strom seinen Weg nehmen soll, nicht zu sehr abweicht.

Diejenigen Effecte, welche von der Entladungszeit abhängig sind, wie die Funkenbildung, der Nervenreiz, die Wasserzersetzung mit Platinstreifen, können, wie schon oben erläutert wurde, durch wiederholte Unterbrechungen immer in dem Augenblicke, wo der Strom das Maximum seiner Stärke erreicht hat, ungemein begünstigt werden. Bei der Stöhrer'schen Maschine (Fig. 13) wird die Unterbrechung dadurch bewerkstelligt, dass die eisernen Halbringe, welche in Verbindung mit den beiden auf ihnen schleifenden gabelförmigen Stahlfedern den Commutator bilden, um ein wenig gröfser sind als Halbkreise, wodurch zweimal bei jeder Umdrehung eine unmittelbare Schliessung der Kette hergestellt wird, dergestalt, dass während eines Augenblicks die

Verbindung der Stahlfedern mittelst eines in den Schraubenklemmen *h* und *h'* befestigten Leiters nur als Nebenschließung erscheint. Ist diese Nebenschließung ebenfalls gut metallisch, so wird die Circulation der inducirten Elektricität keinen Augenblick unterbrochen, nur theilt sich der Strom zweimal bei jeder Umdrehung in der Weise, dass ein Theil unmittelbar von einem Halbring zu dem nebenliegenden übergeht, ein anderer Theil der Nebenschließung folgt. Ist aber die letztere nur unvollkommen oder gar nicht bewerkstelligt, so zeigen sich elektrische Funken bei jeder Unterbrechung des Stroms, d. h. so oft die schleifenden Federn den einen oder andern Halbring verlassen. Wenn das rotirende Gewinde aus dickem Drahte besteht, so sind die Funken stark und glänzend, und bei rascher Umdrehung erhält man einen Strom von elektrischem Lichte, begleitet von lebhaftem Sprühen verbrennender Eisentheilchen. Ist die Drahtrolle aus einer größeren Anzahl Windungen eines dünneren Drahtes gebildet und geht die Nebenschließung durch einen Wasserzersetzungsgesetz, so beginnt die Wasserzersetzung sogleich mit der Umdrehung des Inductors. Um eine starke Gasentwicklung zu erzielen, wird jedoch ein sehr kräftiger Magnet und ein entsprechender Inductor mit vielen nicht zu dünnen Windungen (so dass den oben erwähnten Bedingungen des Ohm'schen Gesetzes Genüge geleistet wird) erfordert.

Die kleineren magnetelektrischen Maschinen sind hauptsächlich nur zur Hervorbringung physiologischer Erscheinungen berechnet. Zum bequemeren Transporte werden sie in verschließbaren Kästchen angebracht, aus welchen auch bei geschlossenem Deckel die Schraubenklemmen *h* und *h'* (Fig. 13) hervorragen. B.

Magnetkies, Leberkies (*Fer sulfuré magnétique. Magnetic Iron-Pyrites*). Magnetkiese verschiedener Fundorte haben bei ihrer Analyse folgende Zusammensetzungen ergeben:

	Eisen.	Schwefel.	Summa.
1) M. v. Treseburg am Harz, n. Stromeyer	59,85	40,15	100,00
2) M. v. Barèges, n. demselben	56,37	43,63	100,00
3) M. v. Bodenmais, n. H. Rose.	60,52	38,78	99,30
4) M. v. Conghonas de Campo, n. Plattner.	59,64	40,43	100,07
5) M. v. Fahlun, n. Plattner	59,72	40,22	99,94
6) M. v. Sitten in Wallis, n. Berthier . . .	59,80	40,20	100,00
7) M. v. Treseburg am Harz ¹⁾	59,44	40,56	100,00
8) M. v. Bodenmais, n. Graf Schaffgotsch	60,57	39,43	100,00
9) M. v. Rajpootanah (Hindostan), n. Middleton	62,27	37,73	100,00

Mit Ausnahme der Magnetkiese 2 und 9, zeigen diese Analysen eine ziemlich nahe Uebereinstimmung. Werden jene beiden einstweilen unberücksichtigt gelassen, so ergibt sich für die anderen Magnetkiese eine Zusammensetzung von etwa 59,44 bis 60,57 Proc. Eisen und 40,56 bis 39,43 Proc. Schwefel. Diese, kaum mehr als 1 Proc. betragende Schwankung ist gleichwohl groß genug, um der Ableitung einer chemischen Formel Schwierigkeiten entgegenzustellen. Mehrere Mineralogen, namentlich Breithaupt, v. Kobell, Frankenheim und Rammelsberg, waren früher der Meinung, dass der Magnetkies als

¹⁾ Nach einer in Rammelsberg's Laboratorium angestellten Schwefelbestimmung.

ein einfach Schwefeleisen = FeS zu betrachten sey, woraus (das Atomgewicht des Eisens = 350, und das des Schwefels = 200 gesetzt) eine procentale Zusammensetzung folgen würde von:

Eisen	Schwefel
63,64	36,36.

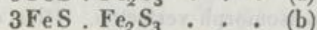
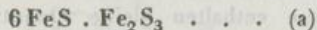
Wenn man auch annimmt, dass manche Magnetkiese durch verschiedene Einmengungen — besonders durch Schwefelkies FeS_2 — unreinigt seyn mögen, so lässt sich doch dies keineswegs von allen nachweisen; und es würde außerdem sehr unwahrscheinlich seyn, dass eine solche mechanische Beimengung so nahe übereinstimmende Zusammensetzungen zulassen könnte. Ueberdies sprechen noch andere Gründe, welche G. Rose (Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 291) hervorgehoben hat, gegen diese Annahme. Der letztgenannte Forscher hält dagegen eine, zuerst von Berzelius für den Magnetkies aufgestellte Formel für die wahrscheinlichste; nämlich $5\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, entsprechend einer Zusammensetzung von:

60,50 : 39,50.

Dieses berechnete Resultat fällt mit der von H. Rose und Graf Schaffgotsch analytisch ermittelten Zusammensetzung des Magnetkieses von Bodenmais sehr nahe zusammen. Hiermit ist jedoch jeder Zweifel über die chemische Constitution des Magnetkieses noch keineswegs gehoben. Es entspricht nämlich:

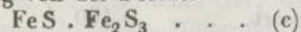
	Eisen.	Schwefel.
$6\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ einer Zusammensetzung von	60,87	39,13
$5\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ „ „ „	60,50	39,50
$3\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ „ „ „	59,32	40,68.

Schwierig dürfte es also zu unterscheiden seyn, wenn wir uns ausschließlich an das analytische Resultat halten, ob der Magnetkies von Bodenmais nach der ersten oder zweiten jener Formeln zusammengesetzt ist. Beachtet man dagegen zugleich auch die Wahrscheinlichkeit der Formel, so dürfte es kaum zweifelhaft seyn, dass die erste derselben den Vorzug verdient. Die Magnetkiese von Treseburg, Conghonas do Campo, Fahlun und Sitten nähern sich dagegen in ihrer Mischung mehr oder weniger der dritten Formel. Es erscheint also in Bezug auf die einstweilen vorliegenden Untersuchungen gerechtfertigt, wenn wir annehmen, dass es zwei Arten von Magnetkiesen giebt, denen die Formeln



zukommen. Möglicherweise kommen dieselben mitunter gemengt vor, wodurch Annäherungen an eine Zusammensetzung $5\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ entstehen können.

Was den Magnetkies von Barèges (2) betrifft, so ist G. Rose der Meinung, dass derselbe ein inniges Gemenge von Magnetkies und Schwefelkies sey. Inzwischen ist es doch nicht außer Acht zu lassen, dass die von Stromeier gefundene Zusammensetzung dieses Magnetkieses nur sehr wenig von der Formel



abweicht, welche eine procentale Mischung von 56,76 Eisen und 43,24 Schwefel erfordert.

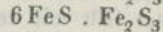
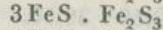
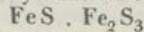
Ist ferner bei der Middleton'schen Analyse des Magnetkieses

von Rajpootanah (9) kein Irrthum vorgefallen, so hat dieses Mineral vielleicht die einfache Formel



welche 63,64 Proc. Eisen und 36,36 Proc. Schwefel erfordert.

Es sprechen mancherlei Gründe dafür, dass, wenn diese 4 Arten von Magnetkiesen (a, b, c und d) wirklich alle vorkommen — was natürlich fortgesetzter Untersuchungen zur Bestätigung bedarf — dieselben gleiche Krystallform besitzen. Folgendes Beispiel wird dies erläutern. Die Krystallform des Eisenoxyduls, FeO , kennt man nicht direct; da aber die natürlich vorkommende Talkerde in regulären Octaëdern krystallisirt, so ist es, wegen der Isomorphie von FeO und MgO , keinem Zweifel unterworfen, dass auch das Eisenoxydul eine solche Form besitzt. Der Magneteisenstein, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, krystallisirt ebenfalls in regulären Octaëdern. Auf dieselbe Weise ist es daher auch möglich, dass FeS und $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ gleich krystallisiren. Dass aber Verbindungen wie



gleiche, aber doch annähernd gleiche Krystallform haben, dafür giebt es viele Analogien. Es geschieht dies zufolge eines Gesetzes des polymeren Isomorphismus (s. d.), nach welchem in gewissen Fällen $R, 3R, 6R \dots nR$ gleichwerthig sind.

Wird der Magnetkies vor dem Löthrohre im Kolben erhitzt, so verändert er sich nicht. Enthielte er eine Verbindung FeS_2 (Schwefelkies), so würde Schwefel sublimiren. Plattner¹⁾ erhitzte Magnetkies in Wasserstoffgas; dabei verlor der aus Brasilien (Conghonas do Campo) 4,921 Proc., der von Fahlun 4,717 Proc. Schwefel, während ein Rückstand von Einfach-Schwefeleisen, FeS , blieb. Graf Schaffgotsch²⁾ fand, dass sich der Magnetkies durch Glühen an der Luft vollständig in Eisenoxyd umwandelt, dass Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel aus demselben extrahirt, dass Kalilauge ihn aber beim Kochen, unter Zurücklassung von schwarzgrünem FeS , zersetzt. In Chlorwasserstoffsäure löst sich derselbe unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Abscheidung von Schwefel auf. Wie sich in letzterer Beziehung der Magnetkies von Rajpootanah verhält, ist nicht ermittelt. Besteht derselbe aus reinem FeS , so wird sich bei seiner Zersetzung durch Säuren kein Schwefel abscheiden.

Einige Magnetkiese enthalten kleine Quantitäten von Metallen, welche darin das Eisen isomorph vertreten. Dies ergibt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.
Eisen	57,643	56,03
Nickel	3,044	2,80
Kobalt	0,094	—
Mangan	0,223	—
Kupfer	0,447	0,40
Schwefel	38,089	40,46
Gebirgsart.	0,460	—
	100,000	99,69.

¹⁾ Annalen der Physik Bd. XLVII, S. 369. ²⁾ Ibid Bd, L, S. 533.

(I) Magnetkies von Klefva in Alsheda-Kirchspiel in Småland, nach Berzelius (Jahresbericht, XXI., S. 182); (II) Magnetkies von Skjårdalen in Modums Kirchspiel, Norwegen, nach Scheerer (Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 318). Bei der ersten Analyse wurde der Schwefel aus dem Verluste, bei der anderen wurde er direct bestimmt. Die kleinen Quantitäten Kupfer rühren wahrscheinlich von etwas eingemengtem Kupferkies her. Ein Magnetkies von ganz ähnlicher Zusammensetzung findet sich ferner am Espedals-See in Gulbrandsdalen, Norwegen, begleitet von Eisennickelkies (s. d.).

Der Magnetkies hat eine hexagonale Krystallform. Scharf ausgebildete Krystalle — gewöhnlich sechsseitige Tafeln — kommen nur an wenigen Fundorten vor. Spaltbar parallel der Basis, in sehr verschiedenem Grade der Deutlichkeit. Farbe: bronzegelb, speisgelb, sich mitunter ins Kupferrothe oder Stahlgraue ziehend; meist tombakbraun angelauten. Diese Verschiedenheiten in der Farbe und Spaltbarkeit scheinen die gedachte Verschiedenheit der Zusammensetzung zu bestätigen. Metallglänzend; von Flussspathhärte; spec. Gew. = 4,5 — 4,7. Wird vom Magnet gezogen. Einige Magnetkiese sind weniger magnetisch als andere, was ebenfalls von den verschiedenen Mischungs-Verhältnissen der Bestandtheile FeS und Fe_2S_3 herrühren dürfte. Weder FeS noch Fe_2S_3 sind merklich magnetisch, wohl aber ihre Verbindung.

Man findet den Magnetkies theils eingesprengt oder nesterweise in Granit, Diorit, Serpentin, Basalt, Gneus, Chloritschiefer und anderen Gesteinen; theils zu größeren stock- oder lagerförmigen Massen ausgeschieden; theils auch auf Erzgängen und Erzlagern. Die nickelhaltigen Magnetkiese von Klefva und von Gulbrandsdalen¹⁾ kommen in so beträchtlicher Menge vor, dass sie bergmännisch gewonnen und auf Nickel benutzt werden. — Auf einigen Freiburger Gruben finden sich große sechsseitige Säulen und Tafeln, welche aus einem Aggregat von Schwefelkieskrystallen bestehen, und von denen Breithaupt annimmt, dass es Afterkrystalle nach Magnetkies seyen. —

Th. S.

Magnetoelectricität s. Magnetismus und elektrische Induction.

Magnetnadel s. Magnetismus.

Magneto-Induction s. Magnetismus.

Magneto-elektrische Maschine s. Magnetismus.

Magnium, syn mit Magnesium.

Majorancampfer, syn. mit Majoranölstearopten, s. d. folg. Art.

Majoranöl ist ein ätherisches Oel, welches durch Destillation des frischen Krauts von *Origanum Majorana* (Familie der Labiaten) mit

¹⁾ Nyt. Mag. f. Naturvidenskaberne, Bd. IV, S. 369. — Berg- u. Hütten-Zeitung. 1845, S. 801. —

Wasser gewonnen wird. Man erhält 1—2 Procent. Das Oel ist hellgelb und färbt sich mit der Zeit dunkler. Es riecht und schmeckt stark nach der Pflanze, ist leichter als Wasser und verpufft mit Jod. Bei längerem Stehen setzt sich ein Stearopten daraus ab, welches weisse, harte, geruchlose Krystalle bildet. Diese vertragen eine Hitze von $+ 112^{\circ}$, ohne zu sublimiren; zu Pulver zerrieben, sublimiren sie aber schon bei $+ 90^{\circ}$. Sie sind schwerer als Wasser und lösen sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether auf. Auch von Salpetersäure und Schwefelsäure werden sie aufgelöst, von letzterer mit rother Farbe. Mit Salzsäuregas geht das Stearopten eine Verbindung ein, welche sauer reagirt. Ammoniakgas wird nicht davon absorhirt. Nach Mulder hat dies Stearopten die Formel: $C_{13}H_{15}O_5$. Das Atomgewicht, nach der Salzsäureverbindung bestimmt, ist = 1768,3. Die Rechnung giebt 1757,312.

Wp.

Majoranölstearopten, Majorancampher s. Majoranöl.

Maikäferöl ist ein fettes Oel, welches sich, nach Wittstein, zu etwa 4 Proc. aus den bekannten Maikäfern darstellen lässt. Es hat eine grünlich bräunliche Farbe, ist nur in dünnen Schichten durchsichtig und schmeckt anfangs milde, hernach kratzend. Der Geruch ist unangenehm. Er scheint von etwas ätherischem Oele herzurühren, welches beim Erhitzen der Substanz mit etwas Wasser übergeht. Beim Stehen sondert sich etwas Stearin aus dem Oele ab. Mit ätzenden Alkalien lässt es sich leicht verseifen; die Seifen sind grünlich und haben den unangenehmen Geruch des Oels. Erhitzt man dasselbe im Destillationsapparate, so geht aufser dem oben erwähnten ätherischen Oele ein alkalisch reagirendes Destillat über, welches etwas kohlensaures, salzsaures und ameisensaures Ammoniak enthält.

Wp.

Makassaröl, so genannt nach dem Königreiche Makassar auf der Insel Celebes, von wo es ausgeführt wird, ist, nach Virey, eine Art Pflanzenbutter von aschgrauer Farbe und ranzigem Geruche, welche bei $25^{\circ} + 30^{\circ}$ schmilzt. Man bemerkt darin kleine, weisse Körner von Margarinsäure.

Denselben Namen führt ein englisches Geheimmittel, welches zur Beförderung des Haarwuchses gebraucht wird und ursprünglich durch Mischung von einem Pfund Baumöl mit einer Drachme *Ol. origani* bereitet werden soll. Es giebt indess noch eine ganze Reihe anderer Vorschriften zur Bereitung des Makassaröls. Heinke mischt Sonnenblumenöl drei Unzen, Gänsefett, Kammfett, von jedem eine halbe Unze; flüssigen Storax, Eieröl, Thymianöl, Cacaoöl, von jedem zwei Drachmen; Orangenblüthöl, Rosenöl, von jedem eine Drachme; und Perubalsam zehn Gran. Nach Frickhinger wird ein Pfund mit Alkannawurzel roth gefärbtes Mandelöl mit 4 Unzen Jasminöl, $1\frac{1}{2}$ Drachme Rosenöl, 4 Scrupel Cassiaöl, 3 Drachmen Nelkenöl und 6 Drachmen Bergamottöl gemischt. Hassold endlich macht eine Mischung von 4 Unzen reinem, durch Alkanna gefärbtem Baumöl mit 43 Gran Tannin und 24 Gran schwefelsaurem Chinin, welche in etwas Alkohol aufge-

löst werden, und Zimmt- und Citronenöl, von jedem 25 Tropfen, Nelkenöl 20 Tropfen, Bergamottöl 15 Tropfen, Lavendelöl 10 Tropfen.
Wp.

Makwahbutter, syn. mit Galambutter.

Malachit, (von *μαλάχη*, Malve, in Bezug auf die grüne Farbe des Minerals). Nach den Analysen von Klaproth, Vauquelin und Phillips ist der Malachit ein wasserhaltiges kohlen-saures Kupferoxyd von der Formel $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 + \text{HO}$, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von 71,82 Kupferoxyd, 20,00 Kohlensäure und 8,18 Wasser. In einem Kolben erhitzt, schwärzt er sich und giebt Wasser ab. Von Säuren wird er mit Brausen gelöst; wässriges Ammoniak löst ihn ebenfalls. — Der Malachit kommt nur selten in deutlichen Krystallen (monoklinoëdrischen Säulen) vor; gewöhnlich bildet er faserige oder leichte Massen von Seiden- oder Wachsglanz, smaragd- oder spangrüner Farbe. Spec. Gew. = 3,65 — 4,05. Härte gewöhnlich etwas geringer als Flussspath. — Die meisten Malachite dürften wohl neuerer Bildung seyn, wahrscheinlich Zersetzungsproducte verschiedener Kupfererze, wie gediegen Kupfer, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz u. s. w. In einigen Fällen hat sich der Malachit vielleicht auch aus Kupferlasur gebildet, wie die zu Chessy in Frankreich vorkommenden Pseudomorphosen von Malachit in der Form von Kupferlasur zu beweisen scheinen. Wöhler hat gezeigt, dass eine Auflösung von kohlen-saurem Kupferoxyd in kohlen-säurehaltigem Wasser mit kohlen-saurem Kalk in Berührung gebracht, Malachit absetzt; was über die Bildung derjenigen Malachite Aufschluss geben dürfte, die als Quellenabsätze entstanden sind. — Der Malachit ist ein sehr häufiger Begleiter der geschwefelten Kupfererze. Nur an wenigen Orten jedoch findet er sich in so beträchtlicher Menge, dass man ausschließlich auf ihn einen Gruben- und Hüttenbetrieb basirt hat. Dies ist wohl hauptsächlich nur zu Chessy und an einigen Orten des Ural der Fall. Wegen seiner leichten Zugutemachung und wegen der Reinheit des aus ihm gewonnenen Kupfers ist der Malachit eines der geschätztesten Kupfererze.

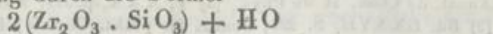
Th. S.

Malakolith, (von *μαλακός*, weich, und *λίθος*, Stein, wegen der geringeren Härte desselben als Feldspath, mit welchem er ehemals verwechselt wurde), Sohlit, Pyrgom, Fassait. Mit allen diesen Namen bezeichnet man eine Varietät des Augit (s. d.), welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als ein Silicat von Kalk- und Talkerde mit mehr oder weniger Eisenoxydul charakterisirt ist.

Häufig ist ein kleiner Theil dieser Basen durch Wasser ersetzt, wovon die geringere Härte solcher Malakolithe herrührt. H. Rose fand den Wassergehalt einiger schwedischen Malakolithe von Sohla gleich 3,11, 4,15, 4,34 und 4,92 Procent (s. Isomorphismus, polymerer).

Th. S.

Malakon, ein dem Zirkon (s. d) nahe stehendes Mineral, dessen Zusammensetzung durch die Formel



ausgedrückt werden kann. Die Analyse desselben¹⁾ ergab nämlich: 31,31 Kieselerde, 63,40 Zirkonerde, 0,41 Eisenoxyd, 0,34 Yttererde, 0,39 Kalkerde, 0,11 Talkerde und 3,03 Wasser. Wird der Malakon zum Glühen erhitzt, so verliert er sein Wasser und zeigt eine schwache Lichterscheinung (s. Mineralien, pyrognomische). Das fein gepulverte Mineral wird nicht durch Salzsäure aufgeschlossen; dagegen wird es, wenn es zuvor geschlämmt wurde, von erhitzter Schwefelsäure allmählig zerlegt. Durch Flussäure geschieht die Aufschliessung am schnellsten und vollkommensten. Ist der Malakon aber geglüht worden, so widersteht er der Einwirkung aller dieser Säuren, und kann alsdann nur durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werden. — Der Malakon krystallisiert wie der Zirkon in quadratischen Säulen, welche von einer Pyramide zugespitzt sind, deren Winkelverhältnisse von der des Zirkons nur wenig abweichen. Spaltbarkeit mangelt ihm gänzlich; nach allen Richtungen bricht er mehr oder weniger kleinschlig. Seine Härte ist kaum größer als die des Feldspathes. Farbe: milchweiß; zuweilen gelblich, bräunlich und selbst schwärzlich, spec. Gewicht = 3,895 — 3,910. — Der Malakon wurde zuerst in den mineralienreichen Granitgängen der Insel Hitteröe im südlichen Norwegen aufgefunden²⁾; später ist durch Damour³⁾ sein Vorkommen auch in Frankreich (Departement de Haute-Vienne) nachgewiesen worden. Die Angaben von Damour und Décloiseaux⁴⁾ über den französischen Malakon stimmen mit den oben angegebenen Eigenschaften des Norwegischen Minerals in allen wesentlichen Punkten überein.

Malaxiren bedeutet soviel als Kneten, besonders bei Pflastern, welche man dadurch gleichförmiger und zum Ausrollen in Stangen geeigneter macht. Wp.

Maleinsäure. — Mafursäure (Berzelius), Parafumar-säure, Malealsäure, Brenzäpfelsäure, Brenzvogelbeer-säure⁵⁾. Eine Brenzsäure, die sich bei der trockenen Destillation der Aepfelsäure ($2\text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_8$) bildet, indem diese 2 Aeq. Wasser verliert.

Die Maleinsäure ist eine zweibasische Säure, das Hydrat ist: $2\text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$.

Diese Brenzsäure ist von Lassaigne 1819 zuerst dargestellt; Vauquelin und auch Braconnot hatten schon früher bemerkt, dass bei der Destillation von Aepfelsäure sich eine neue Säure bilde. Pelouze hat dieselbe zuerst genauer studirt, und später hat Büchner ihre Salze sorgfältiger untersucht.

Regnault hielt die Maleinsäure für identisch mit der Equisetsäure und Aconitsäure, gegen diese Annahme sprach aber die verschiedene Lös-

¹⁾ Th. Scheerer in Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 429.

²⁾ Th. Scheerer in Gaa norvegica Hft. II, S. 313.

³⁾ Damour in Ann. de Chim. et de Phys., [3] T. XXIV, p. 87.

⁴⁾ Décloiseaux ebendasselbst, p. 94.

⁵⁾ Lassaigne, Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. XI, p. 93. — Pelouze, Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVI, p. 72; Annal. de Chim. et de Pharm., T. XI, S. 263. — Büchner, Annal. der Chemie, Bd. XLIX, S. 57. — Baup, Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XXX, p. 315; Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. LXXVII, S. 293; Journ. für prakt. Chemie, Bd. LII, S. 52.

lichkeit und das verschiedene Verhalten in der Hitze; neuere Versuche haben gezeigt, dass die Maleinsäure sich auch durch ihre Krystallform und dadurch, dass sie ein doppelt- und ein vierfach saures Kalisalz giebt, von der Equisetsäure und der damit identischen Aconitsäure unterscheidet (Baup).

Um Maleinsäure darzustellen, wird Aepfelsäure in eine nur bis zu $\frac{1}{4}$ gefüllten Retorte schnell bis auf 200° erhitzt; sie zerlegt sich dann fast vollständig in Wasser und Maleinsäure, welche überdestilliren. Wird die Aepfelsäure nur bis auf 150° erhitzt, so zerfällt sie auch in Wasser und Maleinsäure, welche letztere dann aber, ehe sie überdestillirt, sich fast vollständig in die ihr isomere Fumarsäure (s. d. Art.) umsetzt. Erhitzt man die Aepfelsäure schnell bis auf etwa 175° , so destillirt ein Theil der entstandenen Maleinsäure über, ein anderer verwandelt sich in Fumarsäure, die zurückbleibt. Es ist daher vortheilhafter, die Aepfelsäure möglichst rasch auf 200° zu erhitzen (Pelouze). Oder man destillirt die Aepfelsäure in einer geräumigen Retorte mit geräumiger Vorlage (Liebig), bis die siedende Säure sich verdickt und trübt. Wird nun aufgehört mit dem Erhitzen, so erstarrt der Rückstand bald zu krystallinischer Fumarsäure, die erst bei stärkerem Erhitzen anfängt, unter Bildung von gefärbten brenzlichen Producten und brennbaren Gasen, sich weiter zu zersetzen (Büchner).

Das bei der Destillation erhaltene wasserhelle saure Destillat giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade Krystalle von reiner Maleinsäure.

Diese Säure krystallisirt in farblosen klaren Blättern oder schiefen rhombischen Säulen mit Octaëderflächen; sie ist in ungefähr einem gleichen Gewicht Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich; wird diese Lösung bei niederer Temperatur verdampft, so efflorescirt die Säure in blumenkohlähnlichen Massen. Die Lösung röthet Lackmus, sie schmeckt sehr sauer, hat dabei aber einen kratzenden, widerlich metallischen Nachgeschmack.

Sie löst sich auch leicht in Alkohol und Aether. Die Maleinsäure schmilzt bei ungefähr 130° ; wird sie längere Zeit bei einer Temperatur von 130° — 140° erhalten, besonders in einem engen hohen Gefäße, wo das sich bildende Wasser immer zurückfließt, so verwandelt sich die ganze Masse allmählig in einen krystallischen Brei von Fumarsäure, welche mit der Maleinsäure isomer ist. Wird die Maleinsäure aber in einer Retorte mit stark geneigtem Halse auf 160° erhitzt, so wird sie zerlegt. Zuerst geht Wasser fort mit etwas Maleinsäure, und wenn man alsdann, sobald sich kein Wasser mehr bildet, den Rückstand auf 176° erhitzt, so destillirt auch die sogenannte wasserfreie Maleinsäure, Fumaranhydrid (Gmelin) oder Maleid (Gerhardt) über, während wenig Fumarsäure in der Retorte bleibt. Steigt aber die Temperatur bei der Darstellung über 176° , so zerfällt dieser Körper unter Bildung von brenzlichen Producten und Zurücklassung von Kohle. Die wasserfreie Maleinsäure ist wenig untersucht, sie schmilzt bei 57° , lässt sich bei 176° fast unverändert überdestilliren, und dadurch von beigemengtem Maleinsäurehydrat, das zuerst übergeht, trennen. Der wasserfreie Körper zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt; er geht dabei in wasserhaltige Säure über, ob in Maleinsäurehydrat oder in das isomere Fumarsäurehydrat, ist noch nicht ermittelt

(Gmelin). Vielleicht geht auch bei seiner Darstellung die Maleinsäure zuerst in Fumarsäure über (Gmelin). Fe.

Maleinsaure Salze. Die Maleinsäure ist eine zweibasische Säure (Büchner), sie bildet zwei Reihen Salze. Die zweibasisch maleinsäuren oder die neutralen Salze von Blei, Kupfer und Silber sind in Wasser unlöslich; die übrigen Salze werden vom Wasser gelöst; die einbasischen oder sauren sind meist leichter löslich als die zweibasischen, nur bei den maleinsäuren Alkalien ist das Gegentheil der Fall. Viele zweibasische maleinsäure Salze enthalten noch Wasser, welches bei 100° nicht fortgeht; ob dasselbe durch andere maleinsäure Salze vertreten werden kann, ist nicht untersucht. Auch die Alkaloide verbinden sich mit der Maleinsäure. Die maleinsäuren Salze sind von Büchner untersucht und beschrieben.

Maleinsaures Ammoniak. Wird die mit Ammoniak übersättigte wässrige Säure unter einer Glocke in einer Ammoniakatmosphäre verdampft, so bleibt das neutrale Salz als eine krystallinische Gallerte zurück. Es fällt auch aus der concentrirten wässrigen Lösung bei Zusatz von absolutem Alkohol als krystallinisches Pulver nieder und kann durch wiederholtes Uebergießen mit absolutem Weingeist und Abpressen zwischen Papier trocken erhalten werden. Das Salz wird jedoch an der Luft augenblicklich wieder klebrig und zerfließt schnell, es ist in einem höheren Grade hygroskopisch als die meisten anderen Salze.

Saures maleinsaures Ammoniak, $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$. Wird eine Lösung des neutralen Salzes mit so viel Säure versetzt, als es schon enthält, so krystallisirt beim Abdampfen in gelinder Wärme das saure Salz aus der concentrirten Lösung in tafelförmigen Blättchen. Das lufttrockene Salz verändert bei 100° sein Gewicht nicht, es ist nicht hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser; die wässrige Lösung wird selbst durch Kochen nicht zersetzt. Es ist unlöslich in Weingeist.

Maleinsaurer Baryt, neutraler. $2\text{BaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses neutrale Salz entsteht, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Maleinsäure mit kohlen saurem Baryt kocht und die kochende Lösung filtrirt, es krystallisirt größtentheils beim Erkalten. Man erhält es auch als krystallinischen Niederschlag, wenn man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt, wovon ein Ueberschuss bleiben muss, concentrirte Maleinsäurelösung setzt; saurer maleinsaurer Baryt bleibt gelöst, während das neutrale Salz sich krystallinisch abscheidet. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser; es krystallisirt beim Erkalten der siedenden Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Essigsäure oder Maleinsäure; es verliert bei 100° 2 Aequivalent Krystallwasser.

Der saure maleinsäure Baryt, $\left. \begin{array}{l} \text{BaO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten durch Auflösen von neutralem Salz in Maleinsäure. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das saure Salz aus der ziemlich concentrirten Flüssigkeit in kleinen undeutlichen Krystallen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es verliert bei 100° 5 Aequivalent Krystallwasser.

Neutrales maleinsaures Bleioxyd, $2\text{PbO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Wird essigsäures Blei mit Maleinsäure oder einem löslichen maleinsäuren Salz versetzt, so bildet sich zuerst ein käseartiger Niederschlag, der beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit sich in glimmerartige Blättchen verwandelt. Wurden die Lösungen von Bleisalz und maleinsäurem Salz sehr concentrirt gemengt, so bildet sich ein mehr kleisterartiger Niederschlag, der für sich langsam, bei Zusatz von Wasser schneller krystallinisch wird. Das Salz ist in Salpetersäure leicht, in Essigsäure nicht löslich. Bei 100° verliert es die ersten $\frac{2}{3}$ des Krystallwassers rasch, das letzte $\frac{1}{3}$ langsam.

Maleinsaures Eisenoxyd. Essigsäures Eisenoxyd wird weder von freier Maleinsäure, noch von maleinsäurem Alkali gefällt. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich nur in geringer Menge in Maleinsäure, beim Abdampfen der Lösung bleibt eine braunrothe schmierige Substanz.

Maleinsaures Kali, $2\text{KO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$, bildet sich beim Sättigen von Maleinsäure mit kohlen-säurem Kali. Es krystallisirt selbst aus der syrupdicken Lösung schwierig; man fällt daher die concentrirte wässerige Lösung mit absolutem Alkohol, worauf sich ein krystallinisches Pulver abscheidet, welches abgepresst und durch wiederholtes Uebergießen mit absolutem Alkohol trocken erhalten wird. Das Salz zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, es löst sich leicht in Wasser. Das lufttrockene Salz enthält kein Wasser mehr.

Wird die Lösung von neutralem Kalisalz mit der nöthigen Menge Maleinsäure versetzt, so scheiden sich aus der ziemlich concentrirten Flüssigkeit nach einiger Zeit kleine Krystalle von doppelt maleinsäurem Kali aus, $= \left. \begin{array}{l} \text{KO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + \text{HO}$. Diese Krystalle röthen Lackmus, sie lösen sich in Wasser, nicht in Alkohol, bei 100° verlieren sie kein Wasser.

Außer dem doppelt-säuren giebt es noch ein vierfach-maleinsaures Kali (Baup).

Ein Doppelsalz von Maleinsäure mit Kali und Ammoniak ist bis jetzt nicht dargestellt.

Maleinsaurer Kalk, $2\text{CaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{HO}$. Man sättigt eine kochende Lösung von Maleinsäure mit kohlen-säurem Kalk und dampft das Filtrat in gelinder Wärme ein, wobei es sich in krystallinischen Rinden ausscheidet. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es verliert bei 100° kein Wasser.

Wird die Lösung von neutralem Kalksalz mit freier Maleinsäure versetzt und stark concentrirt, so krystallisirt ein saures Salz in langen rhombischen Prismen: $\left. \begin{array}{l} \text{CaO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 5\text{HO}$. Dieses Salz reagirt sauer, es ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; die Krystalle sind luftbeständig, bei 100° geben sie aber 5 Aequivalent Wasser ab.

Maleinsaures Kupferoxyd, $2\text{CuO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{HO}$, erhält man, wenn eine concentrirte Lösung von essigsäurem Kupferoxyd mit freier Maleinsäure versetzt und bei gelinder Wärme verdunstet wird, wobei Essigsäure entweicht und das neue Kupfersalz sich abscheidet. — Beim Erhitzen von kohlen-säurem Kupferoxyd mit freier Maleinsäure löst sich etwas maleinsaures Kupferoxyd auf und wird durch Abdampfen der Lösung erhalten, ein anderer Theil des Salzes bleibt,

gemengt mit kohlensaurem Kupferoxyd, im Rückstand und kann von diesem durch Essigsäure getrennt werden. Das schön hellblaue Salz ist selbst in kochendem Wasser oder in heisser Essigsäure schwer löslich, löst sich aber leicht in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe; aus dieser Lösung fällt Alkohol maleinsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $2\text{CuO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{NH}_3 + 4\text{HO}$, als ein dunkelblaues, schwach ins Röhliche gehende Krystallmehl. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, diese Lösung verliert selbst beim Kochen kein Ammoniak.

Maleinsaure Magnesia, $2\text{MgO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 8\text{HO}$. Wird eine gesättigte Lösung von kohlensaurer Magnesia in Maleinsäure stark concentrirt, so scheiden sich kaum einige Spuren Salz ab; beim Abdampfen zur Trockne bleibt das Salz als eine poröse, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse zurück. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird das Salz durch absoluten Alkohol als ein krystallinisches Mehl gefällt, worauf man es noch einige Mal mit absolutem Alkohol übergießt, um es ganz trocken zu erhalten. Das Salz ist weifs, voluminös, nicht hygroskopisch, aber leicht löslich in Wasser.

Durch Verdampfen einer Lösung des neutralen Salzes in wässriger Maleinsäure wird saure maleinsaure Magnesia: $\text{MgO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 7\text{HO}$, in mikroskopischen, durchsichtigen, rhombischen Säulen erhalten, die dem Bittersalz ähnlich schmecken, sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Das Salz soll, bei 100° getrocknet, alle 7 Wasseräquivalente verlieren, und scheint demnach kein basisches Wasser zu enthalten (Büchner).

Maleinsaures Natron, $2\text{NaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + \text{HO}$. Durch Sättigen von Maleinsäure mit kohlensaurem Natron in der Wärme und Abdampfen erhält man eine gallertartige Masse, aus wenigen voluminösen Krystallen, bestehend, welche die Mutterlange eingeschlossen enthalten. Durch Behandeln der Gallerte mit Alkohol, worin das Natronsalz unlöslich ist, kann man es wie das Kalisalz trocken erhalten. Es ist dann ein körniges krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, aber nicht hygroskopisch. Bei 100° getrocknet enthält es noch 1 Äquivalent Wasser. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung von maleinsaurem Natron in Maleinsäure erhält man rhombische Säulen von saurem maleinsaurem Natron: $\left. \begin{array}{l} \text{NaO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 7\text{HO}$. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, es fällt daher nieder, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung des neutralen Salzes mit Maleinsäure oder Essigsäure versetzt wird. Die Krystalle verlieren bei 100° 7 Äquivalent Krystallwasser.

Ein Doppelsalz von Maleinsäure mit Natron und Ammoniak ist bis jetzt nicht dargestellt.

Maleinsaures Natron-Kali, $\left. \begin{array}{l} \text{KO} \\ \text{NaO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{HO}$. Man sättigt reines saures maleinsaures Natron genau mit kohlensaurem Kali, dampft die Lösung ein und scheidet das Salz durch Zusatz von absolutem Alkohol aus. Man erhält so ein weisses krystallinisches Pulver, das an der Luft zerfließt; die Lösung hinterlässt beim Abdampfen über Schwefelsäure eine klebrige gummiartige Masse. Bei 100° giebt das Salz 2 Aeq. Wasser ab.

Durch Sättigen von saurem maleinsaurem Natron mit kohlensaurem

Kalk erhält man ein in feinen irisirenden Nadeln krystallisirendes Salz, welches ein Gemenge von neutralem Natronsalz und Kalksalz in wechselndem Verhältniss ist.

Maleinsaures Nickeloxydul, $2 \text{NiO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2 \text{HO}$. Durch Sättigen von Maleinsäure mit kohlenstoffsaurem Nickeloxydul erhält man eine dunkelgrüne Lösung, aus der beim Eindampfen das Salz in kleinen apfelgrünen Krystallen sich abscheidet. Das Salz ist löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol, bei 100° getrocknet behält es 2 Aeq. Wasser zurück.

Maleinsaures Quecksilberoxydul wird durch die freie Säure aus salpetersaurem Quecksilberoxydul in weissen Flocken gefällt (Lassaigne, Braconnot).

Maleinsaures Silberoxyd, $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$. Dieses Salz fällt als ein weisser Niederschlag, der sich in einigen Stunden in stark glänzende Krystalle verwandelt, wenn salpetersaures Silberoxyd mit maleinsaurem Alkali versetzt wird. Beim Erwärmen zersetzt das trockene Salz sich unter schwacher Verpuffung.

Wird salpetersaures Silberoxyd in Lösung mit freier Maleinsäure versetzt, und die Flüssigkeit langsam verdampft, so scheidet sich saures maleinsaures Silberoxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ in feinen weissen glänzenden Nadeln ab.

Maleinsaurer Strontian, $2 \text{SrO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2 \text{HO} + 8 \text{HO}$. Das Salz wird durch Sättigen von Maleinsäure mit kohlenstoffsaurem Strontian dargestellt, beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in feinen seidenartig glänzenden Krystallen ab. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Bei 100° getrocknet hält es noch 2 Aeq. Wasser zurück.

Wird das neutrale Salz mit freier Maleinsäure versetzt, und die Lösung verdampft, so werden sehr leicht wasserhelle rechteckige Säulen von saurem maleinsaurem Strontian: $\left. \begin{array}{l} \text{SrO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 8 \text{HO}$ erhalten. Dieses Salz reagirt sauer, es löst sich nicht in Alkohol; bei 100° verliert es 8 Aeq. Wasser.

Maleinsaures Zinkoxyd, $2 \text{ZnO} \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 4 \text{HO}$. Durch Sättigen der Säure mit kohlenstoffsaurem Zinkoxyd und Abdampfen in gelinder Wärme erhält man das Salz in Form gallertartiger Flocken, die unter dem Mikroskop sich krystallinisch zeigen, und durch Stehen in der Flüssigkeit vollkommen krystallinisch werden. Wird die Salzlösung siedend eingedampft, so scheidet sich das Salz in Krusten ab. Diese sind neutral, leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Fe.

Maloil s. Aepfelöl, Supplement.

Malergold. Gewöhnlich pflegt man mit diesem Namen das Gold zu bezeichnen, welches der Art präparirt ist, dass es sich zum Vergolden und Einbrennen auf Porcellan und Glas eignet. Bisweilen versteht man aber auch die sonst wohl Muschelgold, *or en coquille*, *or en chaup*, *shell gold*, ächtes und unächt, genannten Präparate. Sie werden erhalten durch Zerreiben der mit Honig gemengten Abfälle, *déchet*, beim Gold- und Silberschlagen (s. Goldschum, Bd. III, S. 670). Reibt man, ehe der Honig mit allen Theilen des Metalls in Berührung gekommen ist, und sie überzogen hat, so ballen sie sich zusammen und

lassen sich nicht mehr vertheilen. Nachdem eine genügende Zerreiſung der feinen Metallplättchen durch das Reiben auf einer mattgeschliffenen Glasplatte bewirkt worden ist, so dass sie in ganz feines Pulver verwandelt sind, wäscht man den Honig mit Wasser aus, setzt etwas Auflösung von arabischem Gummi hinzu, trägt den Goldbrei in kleine Muscheln und lässt trocknen. Ganz ebenso wird das ächte Malersilber (Muschelsilber) aus dem Abfall der dünnen Silberplättchen dargestellt. Aus unächtem Blattgold und Blattsilber (s. Supplement) bereitet man das unächte Malergold und Silber. Dies Pulver wird auch bisweilen Bronze genannt. Was die Bereitung des Malergoldes für Porcellan betrifft, s. Goldchlorid, Bd. III, S. 656. V.

Malersilber. Ueber die Darstellung des bisweilen Malersilber genannten ächten und unächten Muschelsilbers vergl. man den vorhergehend. Art. Zum Zwecke der Versilberung von Glas und Porcellan pflegt man neutrale salpetersaure Silberlösung mit einer concentrirten kohlen-sauren Ammoniaklösung zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht. Man erhält unter Entwicklung eines Theiles der Kohlensäure das meiste Silber als basisch kohlen-saures Silberoxyd von kanariengelber Farbe, aber ein Theil desselben bleibt in dem entstandenen Ammoniaksalze gelöst; wendet man einen Ueberschuss von kohlen-saurem Ammoniak an, so löst dieses viel Silber auf. Es ist daher schon aus diesem Grunde vorzuziehen, einen kleinen Ueberschuss von salpetersaurem Silber in der Flüssigkeit zu lassen. Ueberdies ist es für den Maler wünschenswerth, ein Präparat von dunkler Farbe zu erhalten, damit er die Striche auf dem Porcellan besser erkennt. Man lässt den Niederschlag sich fest absetzen, schüttet die Flüssigkeit ab, gießt etwas Gallussäurelösung oder auch nur eine filtrirte Abkochung von Galläpfeln darauf, rührt um, lässt wieder absetzen und setzt den auf einer Glasplatte vertheilten Niederschlag einige Zeit dem Lichte aus. War bei der Fällung ein Ueberschuss an salpetersaurem Silber geblieben, so wird er rasch dunkel grauschwarz. Man wäscht ihn nun mehrmals mit kaltem destillirten Wasser aus, versetzt ihn beim Zerreiben auf der Glasplatte mit höchst fein zerriebenem, basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, 1 Thl. auf je 10 Thle. des Silber-niederschlags, und trocknet ihn an der Luft vollständig. Beim Gebrauch wird er mit an der Luft dick gewordenen Terpenthinöl angerieben und mit dem Pinsel aufgetragen. Nach vollständigem Trocknen setzt man die Gegenstände in einer Muffel der passenden Glühhitze aus, wobei Sauerstoff und Kohlensäure des Silbers entweichen und dieses durch das Wismuthoxyd an die Glasur festschmilzt. Es bildet eine mattweiße Decke, die durch den Polirstahl sehr hohen Glanz annimmt.

Da das Silber durch Schwefelwasserstoff leicht schwarz anläuft, so wird in neuerer Zeit oft Platinsalmiak, von Manchen auch Platinmohr statt des Silbers auf das Porcellan gebrannt. Die Farbe ist nie so schön, wie die des Silbers, die Verzierungen behalten aber ihren Glanz und laufen nicht an.

Die von dem Silber-niederschlag abgegossenen Flüssigkeiten werden gesammelt und durch Zusatz überschüssiger Salzsäure das Silber als Chlorsilber gefällt, reducirt und bei folgenden Operationen nach der Lösung in Salpetersäure wieder benutzt. V.

Maltha, *μάλθα*, ist eine Mischung von Pech und Wachs. Auch wird der Asphalt so genannt. Wp.

Malz (*malt*) nennt man das Getreide, welches durch Keimen für die Bierbrauerei und Branntweinbrennerei und die damit verwandten Anwendungen vorbereitet ist. Das ungekeimte Getreide besitzt nämlich nur in sehr schwachem Grade die Fähigkeit, seinen Stärkegehalt in Zucker zu verwandeln; diese Fähigkeit wird aber durch das Keimen sehr beträchtlich entwickelt und sie ist es, welche das Malz wesentlich von der ungekeimten Frucht unterscheidet. Zum Malzen wendet man in einigen Fällen Weizen, Roggen und Hafer an, giebt aber in der Regel der Gerste den Vorzug, weil das Gerstenmalz die zuckerbildende Kraft in noch höherem Grade erlangt, als das Malz der andern Getreidearten.

Jeder Samen besteht aus verschiedenen Organen, welche zusammen genommen den Zwecken der Fortpflanzung dienen. Bei den Samen der Getreidearten, welche zu den Monokotyledonen gehören, sind es im Wesentlichen folgende: 1) Die häutige Samenhülle; entweder die lederartige Samenhaut allein, wie bei dem Weizen, Roggen etc., oder mit den stehen gebliebenen Spelzen, der strohigen Hülse zugleich, wie bei der Gerste; 2) der Eiweißkörper, welcher 3) mit dem Keim den mehlig Kern ausmacht. Der Keim liegt nicht in dem Mittelpunkte, sondern nach der Aufsfläche und der Spitze des Kornes zu; er besteht aus dem Würzelchen (*radicula*), welches sich zuerst entwickelt und aus dem Blattfederchen (*plumula*), welches etwas später hervortritt und den künftigen Halm bildet. Das Würzelchen muss sich auf eine gewisse Stufe entwickelt haben, bevor es die Fähigkeit erlangt, aus dem Boden Nahrung aufzunehmen und dem Blattfederchen zuzuführen. Die Natur hat nun für die Ernährung des Blattfederchens in der Zwischenzeit Sorge getragen und in dem Eiweißkörper, d. h. in dem Mehlkern hinreichend Nahrungstoff aufgehäuft. Dieser Nahrungstoff ist jedoch in seiner Vorrathskammer, um ihn vom Reifen an bis zum Keimen gegen die äußeren Einflüsse zu erhalten, größtentheils in einem dichten und unlöslichen Zustande niedergelegt. Der sich entwickelnde Keim vermag aber, wie die Pflanzen überhaupt, nur aufgelöste Stoffe aufzunehmen; er kann mithin von dem gebotenen Vorrath nur unter der Bedingung Gebrauch machen, dass dessen Bestandtheile zu diesem Zeitpunkte in lösliche verwandelt sind. Mit dem Erwachen des Keims wird daher das Samenkorn mit Einmal die Werkstätte chemischer Kräfte von der eingreifendsten Wirkung, deren Sitz wesentlich in dem Kleber des Kornes zu suchen ist. Die löslichen Theile des Klebers vermehren sich und mit ihnen die Fähigkeit, den Stärkegehalt ebenfalls in einen löslichen Körper, in Zucker umzuwandeln. Hier ist der Punkt, wo sich die Zwecke der Natur und der Kunst begegnen. Das Wesen des Malzens besteht nämlich in der Erweckung jener Fähigkeit vermittelst des Keimens, welches jedoch in dem Augenblicke unterbrochen werden muss, wo der Keim durch seine weitere Entwicklung diese Fähigkeit nicht mehr vermehren, sondern vermittelst derselben lediglich die nutzbaren Producte aufzehren würde. Die Bedingungen des Keimens sind im Allgemeinen diejenigen, welche der Boden dem ausgesäeten Korn zur Zeit des Aufgehens bietet, nämlich: 1) vollständige Sättigung des Kornes

mit Feuchtigkeit; Trockenheit, so wie eigentliche Ueberschwemmung des Kornes mit Wasser hindern Beide das Keimen. 2) Zutritt der atmosphärischen Luft zu dem Samen; in luftleerem Raume in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure entwickelt sich der Keim nur unvollständig und stirbt frühzeitig ab; denn der keimende Samen nimmt, wie Saussure gezeigt hat, Sauerstoff auf und verwandelt diesen in ein gleiches Volumen Kohlensäure. 3) Eine gewisse Temperatur, welche einige Grade über dem Frostpunkt seyn muss und höchstens bis zu etwa 40° C. gehen darf. 4) Abhaltung des Lichts; das Licht ist zwar nicht absolut nachtheilig, doch will man gefunden haben, dass die Entwicklung des Keims in der Dunkelheit, oder wenigstens im Schatten, leichter von Statten geht.

Die Gewinnung des Malzes zerfällt in das Einquellen und Wachsenlassen, was die Entwicklung des Keims bis auf den erforderlichen Grad bezweckt, in das Trocknen und Darren, wodurch der Keimprocess alsdann unterbrochen wird, und in das Reinigen des Malzes. Das Verfahren ist für Weizen, Roggen und Hafer in einigen Punkten von demjenigen verschieden, welches bei der Gerste in Anwendung kommt und hier zunächst beschrieben werden soll.

Bei der Auswahl der Gerste sind sehr verschiedene Umstände in Betracht zu ziehen. Die Gerste enthält in Bezug auf die verschiedenen Anwendungen des Malzes niemals zu wenig Kleber, sie wird dagegen, was die Hauptsache ist, um so mehr Zucker liefern, je höher der Stärkegehalt ist. Daher ist die Ernte von trockenen und warmen Jahrgängen und Lagen, so wie von einem nicht zu fetten und nicht zu stark gedüngten Boden vorzuziehen. Unter den gewöhnlichen Umständen der Aufbewahrung verliert ein Theil der Körner mit der Zeit seine Keimkraft; man verwendet daher nicht gern Gerste, die älter als zwei bis drei Jahre ist. Es ist eine weitere Erfahrung, dass ältere trockenere Frucht längere Zeit zum Keimen bedarf, als frische oder feuchtere Frucht, und ergibt sich daraus die weitere Regel, darauf zu halten, dass die zu gleicher Zeit in Arbeit genommene Frucht von möglichst gleicher Beschaffenheit ist, weil durch das Gegentheil leicht störende Ungleichheiten im Verlaufe der Operationen eintreten. Wie sich von selbst versteht, ist auch die Reinheit der Frucht gehörig zu beachten, weil nicht alle fremden Beimischungen durch das Malzen beseitigt werden. Dazu kommen noch äußere Rücksichten, welche mit der Besteuerung der geistigen Getränke zusammenhängen und von dem Verhältniss des Gewichtes der Gerste zu dem landesüblichen Fruchtmaafs (Malter, Scheffel etc.) bedingt sind.

Das Einquellen oder Einweichen hat zunächst den Zweck, der Gerste zum Einsaugen der nöthigen Feuchtigkeit Gelegenheit zu geben. Man bedient sich dazu entweder eines hölzernen Bottichs, des Quellbottichs, oder eines steinernen Behälters, des Malzsteins. Sie sind am Boden mit einem Abzugsrohr mit Hahn versehen, dessen innere Mündung mit einer kupfernen Seihe bedeckt ist. In gut eingerichteten Etablissements ist der Behälter so aufgestellt, dass die Gerste von oben mittelst eines hölzernen Canals unmittelbar aus dem Speicher eingetragen werden, und dass sie nach dem Quellen und Ablassen des Wassers mittelst einer Klappe im Boden direct auf den Keimplatz gebracht werden kann. Was die Menge der einzutragenden Gerste betrifft, so ist

zu berücksichtigen, dass diese durch das Quellen um 20 bis 25 Proc. ihres Volums aufschwillt und dass sie während der ganzen Dauer der Operation stets einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt seyn muss. Man bringt zuerst etwa die Hälfte des Wassers in den Behälter und hierauf die ganze Quantität Frucht nach und nach, aber unter fleißigem Umrühren hinzu und ergänzt dann den Wasserstand auf die erforderliche Höhe. Es findet zunächst eine Abscheidung der tauben und beschädigten Körner von den gesunden statt. Die letzteren sinken nämlich, wenn sie gehörig benetzt sind, was nach einigen Stunden der Fall ist, zu Boden, während die ersteren an der Oberfläche bleiben und so abgeschöpft werden können. Das Wasser durchdringt allmälig die Substanz der Körner, erweicht und schwellt diese auf, und löst einen Theil besonders aus der strohigen Fruchthülle auf. Das Weichwasser nimmt davon eine braungelbe Farbe, einen strohigen Geruch und Geschmack an, schäumt dann leicht und wird mit der Zeit übelriechend und sauer. Diese Veränderung würde auf die Güte des Malzes nachtheilig zurückwirken, wenn man ihr nicht durch häufiges Wechseln des Weichwassers zuvorkame. Dies muss jedenfalls so lange geschehen, als sich das Weichwasser noch färbt, wenigstens einmal täglich. — Sobald die Quellreife eingetreten ist, zieht man das Weichwasser ab, lässt die Gerste jedoch noch einige Stunden zum Abtrocknen im Quellbehalter und bringt sie dann sogleich auf die Malztenne. Man erkennt die Quellreife an gewissen empyrischen Kennzeichen. Ein quellreifes Korn muss sich, mit den Spitzen zwischen Daumen und Zeigefinger genommen, ohne grofse Schwierigkeit zerdrücken lassen, wobei es sich nach der Länge spaltet. Widersteht es dem Zusammenstauchen, so ist es nicht hinreichend, erscheint der ausgedrückte Mehlkern milchicht, so ist es zu stark geweicht. Ein anderes Zeichen der Quellreife ist, dass das Korn auf einem Brett einen Strich giebt wie Kreide, und dass es die Hülle leicht vom Kern gehen lässt. Die Quelledauer hängt von der speciellen Beschaffenheit der Gerste, besonders von ihrem Feuchtigkeitsgehalt und von der Temperatur ab, und lässt sich deshalb nicht vorher bestimmen. Sie kann einen, auch mehrere Tage, soll aber nie mehr als fünf Tage betragen. Es ist darum gut, die Temperatur des Wassers im Winter durch künstliche Erwärmung auf 10—12° C. zu bringen. Die Gerste verliert beim Einquellen 1—2 Proc. ihres ursprünglichen Gewichtes, saugt aber dagegen etwa ihr halbes Gewicht Wasser auf; sie nimmt dabei einen an den des Obstes erinnernden Geruch an.

Es kann nicht gelegnet werden, dass der Gerste beim Einquellen etwas von ihren nutzbaren Bestandtheilen entzogen wird, was jedoch nicht von besonderem Belang seyn dürfte. Um dem zu begegnen, hat Balling vorgeschlagen, das Getreide nur so lange in dem Quellbottich zu lassen, als die Beseitigung der Unreinigkeiten und des gefärbten Extractivstoffes erfordert, um es dann in diesem mehr gewaschenen als geweichten Zustande auf die Malztenne zu bringen. Dort soll es schliefllich durch Besprengen mit der Giefskanne und fleifsiges Umschaufeln vollständig und gleichförmig mit Wasser gesättigt werden.

Das Keimen oder Wachsen. In dem keimenden Samen wird die Stärke nicht auf einmal in Zucker verwandelt, sondern allmälig und in gleichem Schritt mit der Entwicklung und dem Nahrungsbedurfniss des jungen Pflänzchens; es wird während des Keimens neben einander

gebildeter Zucker verzehrt und neuer Zucker gebildet. Es würde daher gegen den Vortheil seyn, dem Keim eine weitere Entwicklung zu gönnen als gerade bis zu dem Punkte, wo die zuckerbildende Kraft des Kerns in dem gehörigen Grad entfaltet ist, ohne dass zugleich eine zu beträchtliche Verzehrung des Zuckers stattgefunden hat, das ist kurze Zeit nach der beginnenden Entwicklung des Blattfederchens. Denn mit der Tödtung des Keims erlischt die zuckerbildende Kraft nicht, sie kann vielmehr jetzt ohne die störende Dazwischenkunft desselben ausgebeutet werden. Aus diesen Gründen und um das Keimen rechtzeitig unterbrechen zu können, muss sich der Malzer einen ungeschmälernten Einfluss auf den Gang desselben zu erhalten wissen. Dieser Gang hängt aber vorzugsweise von der Temperatur ab, und das Geschäft während des Keimens ist im Grunde nichts, als eine fortwährende Ueberwachung und Leitung der Temperatur und gilt insofern als allgemeine Regel, die Keimentwicklung langsam, d. h. bei sehr gemäßigter Temperatur zu betreiben. Nach der Erfahrung kann man bis auf 12—15° herabgehen; als höchste Gränze kann etwa 30° C. angenommen werden. Welche Temperatur man als die beste einhalten soll, darüber herrschen in der Praxis sehr abweichende Ansichten; in England hält man 16—17° C., in Baiern 25° C. für die richtige Temperatur, und die meisten Malzer haben darüber gar keine bestimmte Ansicht, weil sie sich nicht nach dem Thermometer, sondern nach dem Gefühl richten. Neben der Witterung und Jahreszeit hat zunächst die Lage und Einrichtung des Locals den meisten Einfluss. Das Local, die Malztenne oder der Wachskeller genannt, muss zwei Anforderungen entsprechen; sie soll möglichste Unabhängigkeit von der äusseren Temperatur gewähren und zu gleicher Zeit einen hohen Grad von Reinlichkeit möglich machen. Aus dem ersten Grunde legt man sie am liebsten nach Art der Keller an, d. h. unter den Boden versenkt mit dicken Mauern, gewölbter Decke und nicht zu grossen Fensteröffnungen zum Lüften. Sind sie über der Erde angelegt, so sucht man sie wenigstens durch die Umgebung so viel als thunlich gegen Temperaturwechsel zu schützen. Aus dem zweiten Grunde muss der Boden mit Steinen oder Steinplatten belegt und diese dicht verkittet seyn, so dass der Fußboden leicht geschwenkt werden kann und in den Ritzen des Pflasters keine Körner zurückbleiben, welche faulen und das Malz verderben würden. Auch ist es gut, die Seitenwände 1—2 Fufs hoch mit Steinplatten zu verkleiden. Nur durch die gewissenhafteste Reinlichkeit wird es möglich, Schimmel, dumpfigen oder faulen Geruch zu verhüten, welche stets der Güte des Malzes nachtheilig sind. Da sich an den Wänden viel Feuchtigkeit verdichtet, so ist es endlich zweckmäfsig, dieselbe in der Weise abzuleiten, dass sie nicht an einzelnen Stellen in das Malz herabrinnt.

Das Keimen wird dadurch in Gang gebracht, dass man die gequellte Frucht in einer gleichmäfsigen Lage auf dem Boden der Malztenne ausbreitet; die Wärme, welche jedes einzelne Korn entwickelt, bewirkt so eine Temperatur-Erhöhung der ganzen Masse und dadurch die Entfaltung des Keims. Wenn die gequellte Frucht der Luft eine grosse Oberfläche bietet, so wird diese Wärme rascher zerstreut und eine geringere Temperatur-Erhöhung eintreten; sie wird gröfser seyn, wenn das Gegentheil stattfindet. Der Malzer regulirt die Temperatur nun einfach dadurch, dass er die keimende Frucht ausbreitet, wenn er

die Temperatur zu hoch, dass er die Frucht zusammenschaufelt, wenn er sie zu niedrig findet. Dieses Umschaukeln ist um so nothwendiger, weil die Körner sich in dem Malzhaufen unter Umständen befinden, welche die Keimentwicklung sehr ungleich begünstigen. Die Körner im Innern würden ohne die Dazwischenkunft des Malzers schon längst ausgewachsen seyn, bis diejenigen am Boden und an der Oberfläche zu keimen beginnen.

Der Malzer beginnt damit, dass er die gequellte Gerste zu einem 4—5 Zoll hohen Haufen, Beet oder Malzscheibe genannt, ausbreitet und alle 5—8 Stunden umschauelt, bis die Oberfläche abgetrocknet erscheint. Während dessen hat sich der Keim bereits gehoben, er erscheint anfangs als weißer Punkt, aus dem alsbald mehrere Würzelchen hervorbrechen. Man hält den Haufen durch wiederholtes Umschaukeln so lange kühl, bis die Körner möglichst gleichförmig diese Erscheinung zeigen. Erst zu diesem Zeitpunkte steigert man die Temperatur durch Zusammensetzen des Beetes, d. h. dadurch, dass man den Haufen bei dem letzten Wenden etwa fufsdick macht und längere Zeit in Ruhe lässt. Nach 24—36 Stunden ist alsdann eine lebhaftere Temperatur-Erhöhung bemerklich, welche auf 5—8° C. über die der Umgebung steigt. Der Haufe dunstet stark Feuchtigkeit aus, welche sich in der oberen Lage verdichtet und diese durchnässt. Steckt man die Hand in den Haufen, so empfindet man eine feuchte Wärme. Man nennt diese Erscheinung den Schweiß oder das Schwitzen, und legt darauf einen besonderen Werth, indem man glaubt, dass dem Malze besonders dadurch der Geschmack nach rohem Getreide genommen werde. Das Schwitzen erfolgt indessen zunächst nur in der mittleren, nicht aber in der obersten und in der unteren Lage, wo die Abkühlung zu stark ist. Um alle Theile des Haufens gleichmäfsig seinem Einfluss auszusetzen, ist es nöthig ihn umzuschaukeln, was in der Weise ausgeführt wird, dass die mittlere Lage nunmehr auf die Oberfläche und den Boden vertheilt wird, dagegen die obere und untere Lage zusammengenommen die Mitte bilden; eben so bringt man dasjenige Malz, welches vorher den Rand des Haufens bildete, in die Mitte und umgekehrt. Dieses Umschaukeln ist in der Regel zum dritten Mal zu wiederholen; alsdann haben die Würzelchen bereits die Länge von einigen Linien und sind, in Folge ihres natürlichen Bestrebens sich zu befestigen, vielfach gekräuselt in einander geschlungen und gleichsam verfilzt. Der Blattkeim, welcher bei der Gerste nicht sogleich hervorbricht, sondern bis zur entgegengesetzten Spitze unter der Fruchthülle fortwächst, hat bis dahin erst etwa die Mitte des Kornes erreicht und ist folglich nicht sichtbar. Ein längeres Beibehalten der Schwitzwärme würde nun die so weit ausgewachsenen Keime übertreiben, plötzliches Unterbrechen des Wachstums durch Trocknen dagegen würde das Nachwachsen der zurückgebliebenen Keime unmöglich machen. Um Beides zu vermitteln, wird der Haufe nunmehr ausgezogen, d. h. um einige Zoll dünner gelegt und zweibis dreimal unter denselben Vorsichtsmaafsregeln wie vorher umgeschauelt. Die Malzer pflegen den Fortgang und den Schluss des Keimens nach der Länge der Wurzelfasern zu beurtheilen: bei hinreichend gekeimter Gerste sollen die Wurzelkeime die Länge des Kornes um den vierten Theil, oder um die Hälfte übertreffen und so in einander verfilzt seyn, dass mehrere Körner in einander hängen bleiben, während der

Blattkeim noch vollständig unter der Hülse verborgen ist; die Körner müssen süß, aber nicht mehr mehlig schmecken. Sobald diese Kennzeichen gehörig gleichförmig eingetreten sind, ist es Zeit, das Keimen zu unterbrechen, was durch rasche Entziehung von Wärme und Feuchtigkeit, durch das

Trocknen auf dem Trockenboden, der sogenannten Schwellche, geschieht. Der Trockenboden muss gediebt, rein gehalten und zur Beförderung des Luftzuges mit gegenüberstehenden Fensterluken versehen seyn, welche man vergittert, um die Vögel abzuhalten. Auf diesem Boden breitet man das Malz 2—3 Zoll hoch aus, schaufelt es täglich, je nachdem die Trocknung vor sich geht, vier-, sechs- bis achtmal um und sucht dabei die zu Klumpen zusammengewirten Körner so viel als möglich zu zertheilen. Wenn das Malz völlig lufttrocken geworden ist, so müssen die Würzelchen noch entfernt werden, weil diese wenig oder keinen nutzbaren Stoff, dagegen einen besonderen, nicht angenehmen Geschmack besitzen. Nach dem gewöhnlichen Verfahren wird das Malz zu diesem Zweck mit Holzschuhen durchgetreten und die abgelösten Würzelchen durch Fegen auf der Windmühle abgetrennt. Man hat auch wohl besondere Vorrichtungen, worin die Wurzeln durch die Umdrehung eines Cylinders mit rauher Oberfläche abgestoßen werden. In der Regel genügt das bloße Trocknen an der Luft nicht, um die Würzelchen für diesen Zweck gehörig spröde zu machen, und man ist in der Regel genöthigt, das lufttrockene Malz noch bei ganz gelinder Wärme (30—40° C.) auf den nachher zu beschreibenden Darren zu behandeln.

Beim Trocknen in der Luft und bei so niederem Wärmegrad ändert sich die chemische Beschaffenheit der gekeimten Gerste nicht weiter. Man nennt dieses bloß getrocknete Malz, Luftmalz; es ist bis auf die geringere Feuchtigkeit nicht von dem grünen Malze verschieden und ist der rohen Gerste im Ansehen ganz und gar ähnlich. Die Hauptveränderung liegt in der Zunahme des Volums, welches bei dem Malze etwa um $\frac{1}{3}$ größer ist als bei der Gerste, und in einem entsprechend geringeren specif. Gewichte. Von 100 Pfund Gerste erfolgen durchschnittlich 92 Pfund Luftmalz.

Im Gegensatz zu dem Luftmalz steht das Darmalz. Setzt man nämlich das Malz bei dem Trocknen einer der Siedhitze genäherten Temperatur aus, so treten sehr wesentliche Veränderungen ein, welche sich durch eine dunklere Farbe und einen eigenthümlichen angenehmen Geschmack zu erkennen geben. Diese Veränderungen beruhen theils in einer Fortsetzung der Einwirkung der zuckerbildenden Kraft auf das Stärkemehl, vorzugsweise aber auf einer theilweisen Umwandlung der Malzbestandtheile an sich durch die Wärme, welche man in anderen ähnlichen Fällen, z. B. bei der Zubereitung des Kaffees, das Rösten nennt. Wie man sieht, ist die Temperatur bei dieser Operation von dem größten Einfluss, weil die Wärmegrade, bei denen die Bestandtheile des Malzes jene vortheilhafte Umänderung erfahren und jene, wobei sie untauglich oder zerstört werden, einander sehr nahe liegen. Die gewöhnlichen Angaben setzen die Temperatur, bei welcher das Darren in der Praxis bewerkstelligt werden soll, auf höchstens 100° C., in der Regel nur etwa 80° C. und weniger. Bei höheren Temperaturgraden wird die zuckerbildende Kraft des Malzes zerstört, während auf der anderen Seite gewiss ist,

dass keiner der Malzbestandtheile, auch der Zucker nicht ausgenommen, bei einer Temperatur unterhalb der Siedhitze jene Röstung erleidet, welche doch thatsächlich bei dem Malze eintritt. Es ist darum wahrscheinlich, dass bei dem Darren höhere Temperaturgrade, aber doch nur auf die Außenfläche der Körner, einwirken; dass der äußere Theil des gedarrten Malzes hauptsächlich der Sitz der Röstungsproducte ist, während der innere Kern seine zuckerbildende Kraft conservirt.

In keinem Fall darf das frische, noch mit Wasser gesättigte Malz sogleich der eigentlichen Darrtemperatur ausgesetzt werden, denn es würde sich alsdann das Stärkemehl alsbald in Kleister verwandeln und das Malzkorn zu einer dichten hornartigen Masse austrocknen. Dies ist aber ein Hauptfehler, weil sämtliche Anwendungen des Malzes die Erhaltung der mehligten Beschaffenheit des Kerns gebieten. Man befreit deshalb das Malz, welches am besten vorher auf der Schmelke lufttrocken gemacht wird, auf der Darre zuerst bei 30—40° C. von aller Feuchtigkeit und steigert alsdann die Wärme auf den erforderlichen Grad. — Die Vorrichtungen zum Trocknen und Rösten des Malzes müssen daher eine langsame Steigerung der Wärme, das Festhalten einer bestimmten Temperatur und eine möglichst gleichförmige Einwirkung derselben gestatten. Man verlangt außerdem von einer guten Malzdarre, dass sie sich leicht und bequem reinigen lässt und einen möglichst geringen Aufwand an Zeit und Brennstoff erheischt. Die gegenwärtig üblichen Malzdarren bestehen aus zwei Hauptheilen: der Heizung, worin die nothwendige Wärme entwickelt wird, und der Darrfläche oder Hürde, worin das Malz dieser Wärme dargeboten wird. Die letztere bildet stets den oberen, die erstere den unteren Theil der Darre. Die Hürde besteht entweder aus durchlöchernten Blechplatten, oder aus sehr engen Drahtgittern, oder, und dies ist das Beste, aus Drahtgewebe. Am meisten unterscheiden sich die Darren in der Art, wie die aus dem Brennstoff entwickelte Wärme dem Malze zugeführt wird. Bei den älteren Einrichtungen werden die aus der Feuerung entweichenden heißen Gase, also die Verbrennungsproducte, sammt dem Rauch unter die Darrfläche und durch das darauf gebreitete Malz hindurchgeleitet. Bei diesen sogenannten Rauchdarren wirkt die Hitze an den senkrecht über dem Rauecanal liegenden Theilen der Darrfläche, also in der Mitte, weit stärker als am Rande; außerdem absorbirt das Malz einen Theil der brenzlichen Bestandtheile des Rauchs und nimmt dadurch einen bleibend brandigen Geschmack an. Es versteht sich von selbst, dass bei einigermaßen lehhaftem Feuer das Malz Gefahr laufen würde zu verbrennen; die Rauchdarren vertragen daher nur mehr ein glimmendes, schmauchendes Feuer. Eine verbesserte Einrichtung dieser Art sind die sogenannten niederländischen Darren. Im Ganzen entsprechen die Rauchdarren den obigen Anforderungen nicht und sind daher in allen besseren Einrichtungen von der zweiten Art, den sogenannten Luftdarren, verdrängt. Das Wesen derselben besteht darin, dass die Verbrennungsproducte von der Feuerung durchaus in keine unmittelbare Berührung mit dem Malze kommen, sondern durch die Feuerung lediglich ein Strom warmer reiner Luft erzeugt (Luftheizung), unter die Darrfläche geführt und für eine möglichst gleichförmige Vertheilung desselben gesorgt wird. Häufig verbindet man in Bierbrauereien die Darre mit der Feuerung des Braukessels, um die davon abfallende Wärme zu benutzen. In ähnlicher Absicht, nämlich zum Behuf einer

vollständigeren Benutzung der Wärme, hat man neuerdings angefangen, sogenannte doppelte Darren zu construiren, bei welchen über der gewöhnlichen Darrfläche eine zweite, im Abstand von 5—6 Fufs, angebracht ist. Wenn die warme Luft durch das Malz hindurch zieht, so beladet sie sich mit Feuchtigkeit und es entspringt daraus die Nothwendigkeit, in dem Raum oberhalb des Malzes für einen gehörigen Luftwechsel zu sorgen. Selbst bei der besten Construction der Darre wird das Malz nicht überall gleichmäfsig der Wärme ausgesetzt seyn; die oberen Schichten werden stets kühlere und feuchtere Luft erhalten als die unteren; aus diesem Grunde ist es nothwendig, das Malz nicht stärker als 3—4 Zoll hoch aufzuschichten und es fleifsig zu wenden.

Man pflegt das Malz nicht überall und in allen Fällen demselben Grade der Darrung zu unterwerfen, deren Product die Brauer nach der Farbe, als gelbes, bernsteinfarbiges, braunes, unterscheiden. Diesen verschiedenen Malzarten entsprechen eben so viele verschiedene Temperaturen. Während bei diesen Malzarten die Röstung nur eine schwache und oberflächliche Veränderung bewirkt hat, so werden zuweilen andere dargestellt, die in ihrer ganzen Masse durch Röstung verändert und mithin von den vorigen wesentlich verschieden sind. Man nennt sie Farbmalz. Ein solches ist z. B. das dunkel-kaffeebraune, welches in den brittischen Brauereien zum Färben des Porters dient. Farbmalze der Art kommen am besten gar nicht auf die Darre, sondern man röstet sie geradezu wie den Kaffee in Trommeln oder ähnlichen Vorrichtungen. Sie enthalten keinen Zucker und keine Stärke mehr in unverändertem Zustande, die erste ist im Rösten in Gummi, die zweite in Caramel verwandelt und die zuckerbildende Kraft dadurch völlig zerstört. Die Veränderungen, welche das gewöhnliche Malz auf der Darre erfährt, sind von ähnlicher Art, aber bei weitem nicht so durchgreifend.

Sobald das Malz von der Darre kommt, werden die Würzelchen abgestofsen und beseitigt; gerade so wie dieses bei dem Luftmalze geschieht. Man rechnet, dass 100 Pfund Gerste nach dem Quellen, Waschen, Darren und Reinigen von den Wurzeln noch 80 Pfund wiegen; dieses ist jedoch nicht der wahre Ertrag, weil beide sich nicht auf gleichem Zustande der Trockenheit befinden. In der That enthält die Gerste in dem Zustande, wie sie angewendet wird, ungefähr 12 Proc. Feuchtigkeit; eben so viel nimmt das Malz auf, wenn es einige Zeit gelagert ist, so dass man auf 100 Thle. Gerste 92 Thle. Malz, beide im völlig trockenen Zustande, rechnen muss. Von dem Substanzverlust kommen $1\frac{1}{2}$ Proc. auf das Einweichen, 3 Proc. auf die Verflüchtigung beim Darren und $3\frac{1}{2}$ Proc. auf die abgestofsenen Wurzelkeime. Während sich das Gewicht der Gerste beim Malzen vermindert, so vermehrt sich das Volum, nach dem Fruchtmaafs gemessen, im Verhältniss von 6 : 8 durchschnittlich; ein Malter, Scheffel etc. wiegt daher beiläufig $\frac{2}{7}$ leichter als ein Malter, Scheffel etc. Malz. — Ein gutes Darmmalz muss folgende Eigenschaften besitzen: gleichmäfsige Farbe, sowohl der einzelnen Körner als der Masse; einen angenehm süfsen, brenzlich aromatischen Geschmack; die einzelnen Körner müssen ziemlich mürbe und leicht zerdrückbar, dabei mehlig, niemals aber hornartig seyn; es muss auf dem Wasser schwimmen, während die Gerste darin untersinkt.

Das Luftmalz unterscheidet sich von dem Darmmalz nicht blofs durch Geschmack und Farbe, sondern auch durch sein Verhalten bei der Bierbrauerei. Das Luftmalz meischt sich schwieriger, die Würze läuft lang-

samer und gern trüb von den Trebern, die klebriger, teigiger sind und sich dichter zusammenlegen. Das Darrmalz dagegen mischt sich leichter, lässt sich vollständiger ausziehen, giebt überhaupt mehr lösliche Theile ab, und liefert eine klare, aber gefärbtere Würze. Nach Balling geben 100 Pfund Gersten-Luftmalz 57 Pfund trockenes Extract, eben so viel Darrmalz 60 Proc. Extract; Verhältnisse, welche natürlich je nach der Feuchtigkeit und sonstigen Beschaffenheit des Malzes sehr wechseln. Das Luftmalz findet vorzugsweise bei der Branntweindestillation und bei dem Weisbier Anwendung, während die gewöhnlichen Braubiere und die Lagerbiere schon aus Rücksichten der Haltbarkeit Darrmalz erfordern.

Das Malzen der übrigen Getreidearten geschieht zwar im Wesentlichen nach denselben Grundsätzen wie bei der Gerste, aber es findet insofern eine Verschiedenheit statt, als die Entwicklung des Keims bei einigen leichter und rascher, bei anderen schwieriger und langsamer erfolgt. Weizen und Roggen besitzen keine strohige Fruchthülle, sondern nur die lederartige Samenhaut, welche weit leichter von dem Keime durchbrochen wird. Sie müssen deshalb beim Wachsen kühler gehalten und dieses früher unterbrochen werden. Der Hafer verhält sich dagegen ganz wie die Gerste.

Die Veränderungen beim Keimen erstrecken sich zunächst auf den Kleber; er wird weit löslicher und erhält die Eigenschaft, Stärke in Zucker zu verwandeln, die ihm auch im ungekeimten Getreide nicht ganz fremd ist, in einem Grade, welcher ihn mit den starken Mineralsäuren auf gleiche Linie stellt. Es wird ferner schon durch das Keimen selbst ein Theil der Stärke in Gummi und Zucker verwandelt. In der ersten Periode des Darrens setzt sich diese Umwandlung fort, während sich zugleich ein anderer Theil der Stärke in Röstgummi und ein Theil des gebildeten Zuckers in Caramel umsetzt. — Um indessen genauere Rechenschaft über die Erscheinungen bei dem Keimen der Getreidesamen geben zu können, müsste man von der Natur der näheren Bestandtheile und ihrem Gewichts-Verhältniss vor und nach dem Keimen genaue Kenntniss besitzen; diese fehlt bis jetzt, wenigstens in Betreff des Klebers, so gut wie gänzlich.

Payen und Persoz wollen in dem Gerstenmalz-Auszuge einen besonderen Stoff, die Diastase (vergl. d. Art.), als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft erkannt und isolirt haben. Die von ihnen niedergelegten Thatsachen beweisen jedoch lediglich, dass die zuckerbildende Kraft nicht nur auf den Malzauszug, sondern auch auf den Niederschlag übergeht, welchen man aus diesem Auszuge nach der Entfernung des Eiweisses mit Weingeist erhält. Auch geht schon aus der Darstellung dieser sogenannten Diastase hervor, dass sie unmöglich etwas Anderes als ein Gemenge verschiedener Stoffe seyn kann. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die zuckerbildende Kraft nicht sowohl einem neugebildeten Stoff, als vielmehr einem bloßen Zustande der Veränderung des Klebers zuzuschreiben ist. Es ist bemerkenswerth, dass weder Malzauszug noch sog. Diastase Stärke außerhalb des keimenden Kornes bei der gewöhnlichen Temperatur in Zucker zu verwandeln vermag, während dies doch unter dem Einflusse des Keimprocesses geschieht.

Wir besitzen zwar ältere vergleichende Analysen über die näheren Bestandtheile der gekeimten und ungekeimten Frucht, allein diese geben aus natürlichen Gründen nur einen oberflächlichen Anhaltspunkt. So

soll sich, nach Proust, der Klebergehalt der Gerste durch das Keimen um den dritten Theil vermindern, der Gehalt an Gummi und Zucker um das Dreifache vermehren, beides relativ genommen. In äholicher Weise hat Saussure den unveränderten Weizen (*a.*), den gekeimten Weizen (*b.*) und den Weizen untersucht, der sechs Monate unter Wasser gelegen (*c.*), er erhielt von je 100 Gewichtstheilen:

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
Stärkemehl	72,72	65,80	61,81
Kleber	11,75	7,64	0,81
Albumin	1,43	2,67	8,14
Gummi	3,46	7,91	1,93
Zucker	2,44	5,07	10,79
Hülse	5,50	5,60	4,07
	97,30	94,69	87,55.

Neuerdings hat R. Thomson die Gerste und das aus derselben Gerste bereitete Malz in Bezug auf den elementaren Bestand verglichen. Die Gerste verlor durch Trocknen bei 100° C. 9,46 Proc. Wasser, das Malz unter gleichen Umständen 5,05 Proc. Die getrocknete Substanz ergab in 100 Theilen:

	Gerste.	Malz.
Kohlenstoff	46,11	44,35
Wasserstoff	6,65	7,03
Stickstoff	1,96	1,42
Sauerstoff	41,37	45,68
Asche	3,91	1,52.

Da die lufttrockene Gerste 80 Proc. Darmalz liefert, so entspricht dies, mit Berücksichtigung obiger Wasser-Gehalte, einer Ausbeute von 83,9 Thln. trockenem Malz aus 100 Thln. trockener Gerste, und ergibt sich daraus nachstehender Vergleich:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
100 Thle. trockene Gerste	46,11	6,65	1,96	41,37	3,91
83,9 Thle. trockenes Malz	37,20	5,90	1,19	38,44	1,27
Unterschied	8,91	0,75	0,77	2,93	2,64

Man sieht daraus, dass der Gewichtsverlust wesentlich auf dem Kohlenstoff ruht, wie es auch die Thatsache der Entwicklung von Kohlensäure beim Keimen erwarten liefs. Außerdem vermindern sich die Aschenbestandtheile, offenbar in Folge des Einweichens, sehr merklich, dagegen scheinen die andern Elemente weniger berührt zu werden. Es bedarf kaum der besonderen Bemerkung, dass obige Zahlenwerthe nur für den speciellen Fall, keineswegs aber allgemein gültig sind. K.

Malzsyrop, Malzzucker s. Malz.

Mandelbaumgummi ist ein Product der wilden Mandelbäume in Griechenland, welche oft Stücke von $\frac{1}{2}$ — 1 Pfund davon absondern. Es bildet unregelmäßige Massen, ist völlig durchsichtig, in kleinen Stücken weiß, in großen röthlich oder braunroth. Wie Senegalgummi giebt es mit 3 Thln. Wasser eine schleimige Auflösung, die von Alkohol gefällt, von Eisenvitriol schwärzlich gefärbt wird. Völlig ausgetrocknet hinterlässt es bei der Auflösung eine gelbliche Substanz, welche, ausgetrocknet, durchsichtig, geruch- und geschmacklos ist.

Wp.

Mandelmilch, Mandelemulsion, nennt man die weiße, milchähnliche Flüssigkeit, welche durch Zerstampfen der Mandeln unter Zusatz von etwas Wasser, Verdünnen und Coliren gewonnen wird. Sie ist im Wesentlichen eine Auflösung von Emulsin, wodurch das in den Mandeln enthaltene fette Oel aufgeschwemmt erhalten wird. Gewöhnlich setzt man der Mandelemulsion Zucker zu. Einige Pharmakopöen lassen die Mandelmilch aus süßen Mandeln, mit einem Zusatz von bitteren, bereiten. In diesem Falle enthält sie die durch Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin der bitteren Mandeln entstehenden Verbindungen, namentlich Blausäure. Die *Emulsio amygdalarum composita* der Hannoverschen Pharmakopoe wird aus süßen Mandeln und etwas Bilsensamen mit verdünntem Bittermandelwasser bereitet. Nachher setzt man Zucker und gebrannte Magnesia zu.

Wp.

Mandelöl s. Fette, Bd. III, S. 103.

Mandelsäure. (Ameisensaurer Benzoylwasserstoff, *acide formobenzoilique*). Diese Säure wurde zuerst von Winckler¹⁾ durch Behandlung von Bittermandelwasser mit Salzsäure dargestellt; Liebig²⁾ bestimmte ihre Zusammensetzung und Constitution; Wöhler³⁾ stellte sie später direct aus Amygdalin durch Zersetzung desselben mit Salzsäure dar.

Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_5 = \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{HO}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$.

Zur Darstellung der Mandelsäure schreibt Winckler vor, das durch Destillation von 1 Thl. ausgepressten bitteren Mandeln mit 18 Thln. Wasser erhaltene Bittermandelwasser durch abermalige Rectification zu concentriren (so dass auf 1 Gew. Th. Mandeln 1 Gew. Th. Bittermandelwasser erhalten wird), und mit $\frac{1}{20}$ Vol. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. versetzt, im Wasserbade einzudampfen. Es bleibt ein gelblicher salzartiger Rückstand, aus welchem man durch längeres Erwärmen alle freie Salzsäure entfernt. Derselbe ist ein Gemenge von Salmiak mit Mandelsäure, welche letztere bei der Behandlung mit Aether in Lösung übergeht und durch Verdunsten daraus in stark gefärbten Krystallen erhalten wird. Zur Reinigung löst man sie in Wasser auf, trennt die ausgeschiedenen braunen Flocken durch ein Filter, und entfärbt die gelbliche Lösung durch Behandlung mit etwas Blutkohle. Man erhält alsdann durch Verdunsten der Lösung die Mandelsäure als feste weiße Masse. Durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten der Lösung hinterbleibt die Mandelsäure in Gestalt einer deutlich krystallinischen, weissen, weichen Masse, die sich fettig anfühlt. Nur selten gelingt es, vollkom-

¹⁾ Annal. d. Pharm. Bd. XVIII, S. 310. — ²⁾ Annal. d. Pharm. Bd. XVIII, S. 319.
— ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 238.

men ausgebildete Krystalle zu erhalten, welche länglich vierseitige Tafeln darstellen.

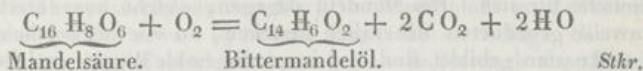
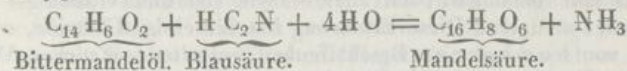
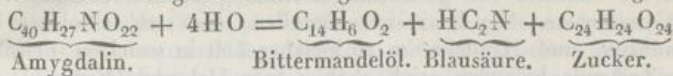
Wöhler stellte die Mandelsäure aus Amygdalin dar, indem er dieses in rauchender Salzsäure löste, die Flüssigkeit, von dem ausgeschiedenen huminartigen Körper durch Filtration getrennt, im Wasserbade eindampfte und den braun gefärbten Rückstand, welcher ein Gemenge von Mandelsäure mit Salmiak und Humin ist, mit Aether behandelte. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte die Mandelsäure in großen, tafelförmigen Rhomboëdern.

Die Mandelsäure hat einen ziemlich sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und schwachen Geruch nach süßen Mandeln; sie löst sich fast in jeder Menge von Wasser, Weingeist oder Aether. Sie schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Nimmt bei der Darstellung der Mandelsäure die saure Flüssigkeit eine höhere Temperatur als 100° an, so wird die Säure amorph erhalten und bildet in diesem Falle mit wenig Wasser eine klare Lösung, aus welcher durch Zusatz von mehr Wasser ein schweres, gelbes, geruchloses Oel abgeschieden wird (Wöhler). Bei stärkerem Erhitzen bräunt sich die Mandelsäure und zersetzt sich endlich unter Entwicklung von Dämpfen, deren Geruch an Hyacinthen und Weißdornblüthe erinnert. Es hinterbleibt eine geringe Menge leicht verbrennlicher Kohle.

Die Mandelsäure wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht zersetzt; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf. Beim Erwärmen der Auflösung in Salpetersäure tritt eine Entwicklung von Kohlensäure und salpetriger Säure ein, und beim Abkühlen scheiden sich alsdann aus der Flüssigkeit farblose Krystalle von Benzoësäure (oder Nitrobenzoësäure) aus. Kocht man eine Auflösung von Mandelsäure mit Braunstein, so destillirt unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure Bittermandelöl über. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässrige Lösung von Mandelsäure scheidet sich anfangs ein ölartiger Körper ab, der den Geruch des Chlorbenzoyls besitzt; setzt man Kali zu und fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, bis das Oel verschwunden ist, so fällt auf Zusatz von Salzsäure ein dicker Brei von Benzoësäure nieder, während Kohlensäure in reichlicher Menge entweicht. (Liebig.)

Die Bildungsweise, die Zusammensetzung und die Verwandlungen der Mandelsäure stellen es außer Zweifel, dass die Säure eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl ist. In ähnlicher Weise betrachtet Strecker die Milchsäure als eine mit Aldehyd gepaarte Ameisensäure. In dem Bittermandelwasser finden sich die bei der Gährung des Amygdalins entstandenen flüchtigen Producte, nämlich Bittermandelöl und Blausäure. Bei der Behandlung mit Salzsäure zerfällt die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, welche erstere in dem Momente des Freiwerdens sich mit dem Bittermandelöl zu Mandelsäure vereinigt. Das Amygdalin enthält die Elemente von Bittermandelöl, Blausäure und Zucker; durch Einwirkung der Salzsäure tritt eine Zersetzung ein, bei welcher dieselben Producte entstehen, welche ein Gemenge dieser Körper geliefert hätte. Blausäure, Bittermandelöl und Salzsäure geben Mandelsäure und Salmiak, der Zucker geht in den huminartigen Körper über. Die Zersetzung der Mandelsäure mit Braunstein zeigt, dass das Bittermandelöl noch als solches in der

Mandelsäure enthalten ist, indem es bei der Zerstörung der Ameisensäure wieder auftritt. Folgende Gleichungen stellen diese Umsetzungen dar:



Mandelsaure Salze. Die Mandelsäure bildet mit den Basen neutral reagirende Salze, welche sich zum Theil in Wasser und in Alkohol lösen. Die meisten Salze der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich. In diesen Salzen ist 1 Aeq. Wasser der Säure durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt. Sie sind von Winckler untersucht.

Mandelsaures Ammoniak wird durch Verdunsten der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Säure als undeutlich krystallinische, weiche, weiße Masse erhalten, welche sich fast in jeder Menge Wasser oder Weingeist löst.

Mandelsaures Baryt. Durch Auflösen von kohlen-saurem Baryt in wässriger Mandelsäure und Verdunsten in gelinder Wärme erhält man das Salz in ziemlich harten, aus kurzen Säulchen bestehenden, fast glanzlosen, weißen Salzrinden. Es ist in Wasser weit schwieriger löslich, als die Alkalisalze, und wird von Weingeist nur in geringer Menge aufgenommen.

Mandelsaures Bleioxyd scheidet sich auf Zusatz von essigsau-rem Bleioxyd zu einer Lösung von mandelsaurem Kali, in Gestalt eines weissen, fein krystallinischen Niederschlags aus, der in Wasser kaum löslich ist. Beim Erhitzen des trockenen Salzes geht viel Bittermandelöl fort.

Mandelsaures Kali, durch Sättigen von Mandelsäure mit kohlen-saurem Kali gebildet, wird beim Verdunsten aus alkoholischer Lösung als undurchsichtige, milchweiße, seifenähnliche Masse erhalten. Es besitzt einen milden, kaum salzartigen Geschmack.

Mandelsaures Kupferoxyd ist ein fein pulveriger, lichtblauer Niederschlag, mandelsaures Quecksilberoxyd gleicht dem Bleisalz.

Mandelsaures Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_5$ (Liebig), wird durch doppelte Zersetzung als schwerer, pulveriger, milchweißer Niederschlag erhalten, der, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in glänzenden Krystallblättern sich wieder ausscheidet. Am Lichte schwärzt es sich allmählig. In kaltem Wasser ist es kaum löslich. *Stkr.*

Mandelsteine nennt man diejenigen Gebirgsarten, welche verschiedene Mineralien als mandel- und kugelförmige Einschlüsse bei sich führen. Besonders häufig treten Grünsteine, Porphyre und Basalte als Mandelsteine auf, indem sie Mandeln von Kalkspath, Zeolith, Chalcedon u. s. w. einschließen. Hinsichtlich der Entstehungsweise dieser Mandeln nimmt man gewöhnlich an, dass dieselben durch Ausfüllung von Blasenräumen gebildet worden sind. In vielen, ja in den meisten Fällen mag dies richtig seyn; zumal sich nicht selten eine solche Ent- stehung (durch Infiltration) an der näheren Beschaffenheit der Mandeln

erkennen lässt. Bei einigen Gesteinen aber hat es den Anschein, als seyen die Mandeln von gleichzeitiger Bildung mit der sie einschließenden Grundmasse. Man kann sich vorstellen, dass sich in solchem Falle Grundmasse und Mandelmasse zu gleicher Zeit in weichem (heißflüssigem) Zustande befanden, sich aber — wie Oel und Wasser — nicht mit einander mengten. Diese Erklärung hat für einige Gesteine, welche Mandeln von homogener Beschaffenheit enthalten, manches Wahrscheinliche für sich. Bei Mandeln dagegen, welche aus verschiedenen, lagenweise geordneten Mineralien bestehen, so wie bei solchen, die aus Krystallkrusten gebildet sind und inwendig hohle Räume enthalten, kann die zuerst angeführte Entstehungsart im Allgemeinen als die wahrscheinlichere gelten; obwohl sich jene andere Erklärungsweise mitunter auch hier anwenden lässt. Was z. B. die in den basaltischen Gesteinen so häufig vorkommenden Zeolithmandeln betrifft, welche aus Krystallkrusten von Zeolithen bestehen, deren Krystalle nach innen gerichtet sind und in der Mitte der Mandel einen mehr oder weniger großen Raum frei lassen, so ist es denkbar, dass die Zeolithmasse, mit einer größeren Quantität Wasser als dieselbe jetzt chemisch gebunden enthält, unter hohem Drucke ein Fluidum bildete, welches sich mit der ebenfalls flüssigen — oder doch weichen — Grundmasse nicht mengte. Beim allmäligen Erstarren des Gesteins krystallisirten die Zeolithe aus, und das in dem Innern der Mandelräume auf solche Weise ausgeschiedene Wasser (die Mutterlauge) fand allmählig einen Ausweg durch die Poren und Klüfte des Gesteins. Die Löslichkeit der Zeolithe in überhitztem Wasser, welche bei dieser Erklärung vorausgesetzt wird, ist keine bloße Hypothese, sondern stützt sich auf die von Wöhler ermittelte wichtige Thatsache, dass der Apophyllit bei einer Temperatur von 180 — 190° C. und unter einem Druck von 10 — 12 Atmosphären vollständig in Wasser gelöst wird.

Th. S.

Mangan; metallisches Element. — Chemisches Zeichen: Mn (*Manganium*). — Aequivalentgewicht: 344,68.

Der Name dieses Metalls ist abgeleitet von dem alten Namen des Braunnsteins, *Magnesia nigra*. Dass man diese Benennung dem Braunnsteinerze gegeben, mag wohl von einer Verwechslung mit Magneteisenstein herrühren. Da er keine Wirkung auf die Magnethadel zeigt, nannte man ihn später falschen Magnet (*Pseudomagnes*). Pott zeigte zuerst, dass der Braunnstein, das häufigste Manganerz, oft gar kein Eisen enthält, Kaim und Winterl versuchten 1770 die eigenthümliche Erde darin nachzuweisen, 1774 gelang dies Scheele, aber erst Zahn stellte das Metall im regulinischen Zustande dar; damals nannte man es *Magnesium*; als später auch ein metallisches Radical in der Talkerde nachgewiesen wurde, veränderte man den Namen in *Manganesium*, was man jetzt zu *Manganium* abzukürzen pflegt.

Das Mangan ist ein sehr verbreitet vorkommendes Metall, es wird aber nie im freien Zustande, sondern meist oxydirt, und mit Hydratwasser, Kohlensäure, oder Kieselsäure verbunden, seltner als Schwefelmangan gefunden. Es ist ein sehr häufiger Begleiter der verschiedenen Eisenerze, in kleinen Mengen macht es den färbenden Bestandtheil vieler Mineralien aus. Der Pyrolusit oder Braunnstein ist das wichtigste Manganerz. In den Pflanzenaschen wird Mangan nicht selten, aber nur in geringer Menge gefunden. Auch in dem Blute der

Menschen ist es von Millon, und in den Knochen von Fourcroy und Vauquelin nachgewiesen worden.

Im metallischen Zustande erhält man das Mangan am besten, wenn man reines kohlensaures Manganoxydul, mit Oel gemischt, glüht, und diese Operation mehrmals wiederholt. Das rückständige mit Kohle gemengte Oxydul knetet man mit etwas Oel zu einem Teige, erhitzt es in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel mit Kohlenpulver bedeckt, erst zum Glühen, lutirt dann den Deckel auf und giebt im Sefström'schen Gebläse-Ofen etwa 1½ Stunde lang eine so heftige Hitze, als der Tiegel nur irgend ertragen kann. Man findet nach dem Erkalten einen kleinen Metallkönig auf dem Boden des Tiegels.

John giebt an, dass das regulinische Mangan durch Umschmelzen im Kohlentiegel mit Borax von aufgenommener Kohle gereinigt werden könne, und leichtflüssiger, krystallinischer, glänzender und besser geschmolzen erhalten werde. Es ist aber zu befürchten, dass diese Operation dem Metall Gelegenheit giebt, Bor und vielleicht auch etwas Natrium aufzunehmen. Poulard giebt an, dass durch Eintauchen von Zink in sehr concentrirte Manganoxydullösungen kleine Blättchen metallischen Mangans gefällt werden, was indessen wenig wahrscheinlich ist, da es, selbst nach dem Schmelzen in Wasser gebracht, dieses ziemlich rasch ohne Unterstützung von Säuren zerlegt.

Das metallische Mangan sieht weißem Gusseisen ähnlich, ist aber weniger hart. Es lässt sich feilen, ist dabei jedoch spröde genug, um durch Stossen im Mörser leicht in ein schwarzgraues Pulver verwandelt zu werden. Nach Regnault ist seine specif. Wärme 0,14411. Sein specif. Gewicht beträgt 8,013 nach John; Berthier giebt es nur zu 7,05 an, ersteres ist wohl das richtigere. Das Mangan kann, nach Faraday, nicht zu den magnetischen Metallen gerechnet werden.

Es hat eine sehr große Verwandtschaft zum Sauerstoff, läuft daher an der Luft bald mit gelblicher und violetter Farbe an und zerfällt dann zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoff; in absolutem Alkohol wird es nicht so schnell oxydirt, zerfällt aber auch nach einiger Zeit. In Quecksilber, mit dem es sich nicht direct amalgamirt, obwohl es in kleiner Menge davon gelöst zu werden scheint, lässt es sich unverändert aufbewahren, wenn man die Flasche umkehrt, so dass die Oeffnung durch das Quecksilber abgesperrt wird. Am besten verwahrt man es in zugeschmolzenen Glasröhren oder unter Steinöl. Greift man es mit den Fingern an, so entwickelt sich derselbe Geruch, wie bei der Auflösung von Gusseisen, der lange haftet. Diese Fähigkeit des Mangans, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Beihülfe von Säure zu zersetzen, sich an der Luft augenblicklich zu oxydiren und die große Verwandtschaft seines Oxyduls zu den Säuren, lassen es von allen schweren Metallen den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden am nächsten stehend erscheinen. Die höheren Oxydationsstufen des Metalls besitzen dagegen die Eigenschaften von Säuren, ihr Sauerstoff ist jedoch sehr lose gebunden. V.

Mangan, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen. Ueber Auffindung von Mangan, siehe den Art. Manganoxydulsalze. Wenn nur Manganoxydul in einer Lösung enthalten ist, oder doch keine anderen durch kohlen- saure

Alkalien fällbare Stoffe gleichzeitig vorhanden sind, so schlägt man es am besten durch Uebersättigen der erwärmten Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron nieder. Es ist dabei nicht erforderlich, dass die Lösung koche oder gar zur Trockniss verdampft werde, was bei Fällung von kohlen-saurer Magnesia nicht versäumt werden darf. Sind aber Ammoniaksalze in der Flüssigkeit enthalten, so muss dieselbe so lange mit überschüssigem kohlen-sauren Natron gekocht werden, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist.

Nach vollständigem Auswaschen, was bei der gänzlichen Unlöslichkeit des Niederschlages in Wasser ohne Umstände geschehen kann, glüht man den getrockneten Rückstand anhaltend im Platintiegel, bis alle Kohlensäure entwichen und braunes Oxyd-Oxydul zurück geblieben ist, woraus man den Gehalt an Oxydul oder Metall berechnet. Schon beim Auswaschen des Niederschlages an der Luft färbt er sich durch theilweise Oxydbildung.

Die Methode, das Oxydul in schwefelsaures Salz zu verwandeln und den Rückstand zu glühen, ist nicht sehr zu empfehlen, da bei etwas starkem Glühen leicht geringe Mengen der Säure ausgetrieben werden und ein basisches Salz zurückbleibt. Ist in einer Lösung nur Manganoxyd enthalten, so kann man dieses durch Ammoniak vollständig fällen, da es selbst in Flüssigkeiten, die viel Ammoniaksalze enthalten, völlig unauflöslich ist. Durch starkes anhaltendes Glühen geht dieser Niederschlag — jedoch noch etwas schwieriger als das kohlen-saure Oxydulsalz — in Oxyd-Oxydul über.

In den meisten Fällen wird man besser thun, die Lösung mit Salzsäure versetzt, zu erhitzen; es entweicht dabei Chlor, und Mangan-chlorür bleibt gelöst, woraus man durch kohlen-saures Natron, wie eben beschrieben, das Oxydulsalz niederschlägt.

In Verbindungen, welche durch Salzsäure zerlegt werden und neben Oxydul Oxyd enthalten, lässt sich die relative Menge beider Oxydationsstufen leicht aus der Quantität des entweichenden Chlors nach einer der bei Braunstein näher beschriebenen Methoden berechnen. Verbindungen aber, die, wie viele Silicate, von Salzsäure nicht aufgelöst werden, müssen mit Flusssäure behandelt werden (Berzelius ¹⁾). Sie bildet mit dem Oxydul das Fluorür, eine blassröthliche, in der Säure wenig lösliche Verbindung, mit dem Oxyd aber leicht lösliches, tief dunkelroth gefärbtes Fluorid. Wenn damit auch keine scharfe Trennung zu erreichen steht, so ist es doch leicht, daraus mit Sicherheit sich von der Gegenwart oder dem Nichtvorhandenseyn von Oxyd zu überzeugen.

Ueber die Bestimmung des Superoxyds S. Art. Braunstein, Bd. I, S. 937, und Supplement.

Sind Verbindungen der Mangansäure oder Uebermangansäure zu untersuchen, so verwandelt man durch Erhitzen mit Salzsäure alles Mangan in Chlorür und fällt daraus das Oxydul nach der oben angeführten Weise mit kohlen-saurem Natron.

Ist das Oxydul an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden, so muss man das Mangan durch kaustisches Kali als Oxydulhydrat fällen, welches beim Glühen in Oxyd-Oxydul verwandelt wird. Enthält die Lösung nicht flüchtige organische Verbindungen, so kann das Mangan nur

¹⁾ Jahresber. v. Berz., Bd. XX, S. 189.

durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig niedergeschlagen werden. Das abfiltrirte und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgesüßte Schwefelmangan wird in Salzsäure gelöst und das Chlorür durch kohlen-saures Natron gefällt. Es ist räthlich, hierbei Schwefelammonium anzuwenden, welches viel Schwefel aufgelöst enthält, da in frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium das Schwefelmangan nicht ganz unlöslich ist.

Lösungen, in denen das Mangan als Mangansäure oder Uebermangansäure enthalten ist, werden am besten mit überschüssiger Salzsäure versetzt und erhitzt, wodurch alles Mangan in Chlorür verwandelt wird.

Die Trennung des Mangans von allen denjenigen Metallen, die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt werden können, ist durch dieses Reagens leicht und vollständig zu bewerkstelligen, da Mangan aus Lösungen, welche freie Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt wird.

Von Chromoxyd lässt sich das Mangan trennen, indem man die Lösung mit Weinsäure versetzt, Kali im Ueberschuss hinzufügt, und das Mangan durch Zusatz von farbloser Schwefelkaliumlösung fällt. War Eisen, Zink, Kobalt, Nickel in der Lösung enthalten, so sind diese als Schwefelmetalle mit niedergeschlagen worden. — Fresenius warnt davor, nicht Ammoniak statt Kalihydrat anzuwenden, da Chromoxyd auch bei Gegenwart von Weinsäure durch Ammoniak zuerst theilweise gefällt werde. Lässt man jedoch die Flüssigkeit einige Zeit stehen, so findet eine ganz völlig klare Lösung des Oxydhydrats statt (Varentrapp). — Ist viel Nickel vorhanden, so ist diese Methode nicht vortheilhaft anzuwenden, da man sehr viel Weinsäure bedarf, um die Fällung des Nickeloxys durch Kali zu verhindern. Man scheidet alsdann Chrom und Eisen auf die unten näher beschriebene Weise mit kohlen-saurem Baryt, wobei die Digestion in der Kälte nur eine genügende Zeit fortzusetzen ist, wenn man mit Sicherheit die Fällung alles Chroms erzielen will.

Die Trennung des Zinks von dem Mangan ist am leichtesten zu bewerkstelligen, wenn beide Metalle als essigsäure Salze vorhanden sind. Man säuert alsdann die Lösung schwach mit Essigsäure an und fällt das Schwefelzink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Sind die Salze dagegen mit einer anderen stärkeren Säure verbunden, so setzt man so viel kohlen-saures Natron zu, als zur Neutralisation aller Säuren erforderlich ist, übersättigt darauf mit Essigsäure, wodurch die gefällten Oxyde leicht wieder vollständig gelöst werden, und behandelt nun die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Schärfer fällt das Resultat aus, wenn man die Salze, falls ihre Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure verjagt werden kann, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, bis zur Trockne verdampft, in Wasser löst, die Schwefelsäure mit essigsäurem Baryt fällt, die Lösung, nachdem sie mit Essigsäure angesäuert worden, mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Abscheidung des Schwefelzinks das Schwefelmangan mit Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuss niederschlägt.

Ist wenig Mangan vorhanden, so kann man ein einfacheres Verfahren einschlagen, nämlich beide Oxyde in Salzsäure lösen, durch Einleiten von Chlor das Mangan in Oxyd verwandeln und dieses durch Zusatz von kohlen-saurem Baryt und Digestion in der Kälte vollkommen abscheiden. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, der Baryt durch

Schwefelsäure entfernt und das Mangan endlich durch kohlenaures Natron gefällt. Sind auf 1 Aeq. Zinkoxyd höchstens 2 Aeq. Manganoxydul, welche durchs Glühen 1 Aeq. Manganoxyd zu bilden vermögen, vorhanden, so soll man die beiden Oxyde, nach Richter, in salpetersaure Salze verwandeln, stark glühen und die Oxyde mit Essigsäure digeriren. Letztere löst nur das Zinkoxyd und hinterlässt alles Manganoxyd ungelöst. Wenn nämlich Manganoxyd, welchem hinreichend Zinkoxyd beigemischt ist, um eine Verbindung von mindestens 1 Aeq. Zinkoxyd auf 1 Aeq. Manganoxyd bilden zu können, geglüht wird, so verliert letzteres keinen Sauerstoff, ist es dagegen nicht an Zinkoxyd gebunden, so bildet sich Oxyd-Oxydul, aus dem Essigsäure das Oxydul auszieht.

Die Methoden, welche zur Trennung von Kobalt und Nickel von dem Mangan angewandt werden, finden sich in dem Art. Kobaltbestimmung, Bd. IV. S. 398, näher beschrieben. Ebelmen bewerkstelligt die Trennung dadurch, dass er die gemischten Metalle auf einem Porcellanschiffchen in eine Glasröhre schiebt, durch welche Schwefelwasserstoff geleitet wird, zum dunkeln Rothglühen erhitzt und in dem Gasstrom erkalten lässt; die gebildeten Schwefelmetalle werden mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen. Diese zieht in einigen Stunden alles Mangan aus; die Schwefelverbindungen des Nickels oder Kobalts sind darin unlöslich, wenn sie auf diesem trockenem Wege dargestellt wurden; sie werden nur durch Erwärmen mit Salpetersäure gelöst.

Zur Trennung des Mangans vom Eisen bedient man sich in der Regel am besten des bernsteinsäuren Ammoniaks. Man setzt zu der Lösung, in der das Eisen vollständig als Oxyd vorhanden seyn muss, viel Chlorammonium, sättigt sie genau mit Ammoniak und fügt dann vorsichtig noch so viel von demselben hinzu, dass die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe, von basischem Eisenoxydsalz herrührend, angenommen hat. Ist viel Eisenoxyd aufgelöst, so kann man einen Theil durch Ammoniak fällen, darauf die Flüssigkeit einige Zeit bei etwa 40° stehen lassen und beobachten, ob sie dunkelroth gefärbt bleibt. Ist dies der Fall, so setzt man eine Lösung von Bernsteinsäure, oder mit gleichem Erfolge von Benzoësäure, die man ganz genau durch Ammoniak neutralisirt hat, im Ueberschuss hinzu und lässt den Niederschlag sich etwas setzen, filtrirt, wäscht gut mit kaltem Wasser aus, übergießt einige Male mit Ammoniak, um dem basischen benzoësauren Eisenoxyd so viel als möglich Säure zu entziehen (damit diese beim Glühen des Niederschlages kein Oxyd reducire), und glüht dann den getrockneten Rückstand bei möglichst freiem Luftzutritt.

Es muss viel Ammoniaksalz in der Flüssigkeit enthalten seyn, wenn keine Fällung von Mangan stattfinden soll. Ist das Eisen an Schwefelsäure gebunden oder viel Schwefelsäure in der Lösung enthalten, wie z. B. nach Aufschliessung von Mineralien mit doppelt-schwefelsaurem Kali, so fällt bei dem Neutralisiren mit Ammoniak das meiste Eisen als basisch-schwefelsaures Salz nieder. In einem solchem Falle, so wie auch dann, wenn sehr wenig Eisen neben viel Mangan vorhanden, ist es schwer, gerade so viel Ammoniak zuzusetzen, dass etwas Eisenoxyd gefällt werde, ein Theil desselben aber als basisches Oxydsalz gelöst bleibe. Man fällt dann alles Eisenoxyd durch überschüssiges Ammoniak aus der Lösung, filtrirt, löst den Niederschlag, der eine geringe Menge Mangan enthält, in Salzsäure und behandelt diese Lösung, genau wie beschrieben, mit

bernteinsäurem Ammoniak. Die von dem Niederschlage abfiltrirte manganhaltige Lösung fügt man zu der Flüssigkeit, welche von dem mit reinem Ammoniak erhaltenen Niederschlage getrennt wurde und schlägt daraus das Mangan mit Schwefelwasserstoff nieder.

Wenn wenig Eisenoxyd von viel Manganoxydul zu trennen ist, so bedient man sich bisweilen mit Vortheil des kohlen-sauren Baryts. Man neutralisirt die Flüssigkeit unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erwärmung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem kohlen-sauren Baryt, setzt noch einen Ueberschuss hinzu, lässt einige Zeit in der Kälte stehen und filtrirt. Der Niederschlag enthält neben dem überschüssigen Baryt alles Eisenoxyd ohne eine Spur von Mangan. Letzteres wird darauf, nachdem durch Schwefelsäure der aufgelöste Baryt entfernt ist, mit kohlen-saurem Natron aus der Lösung gefällt; den eisenhaltigen Niederschlag aber löst man in Salzsäure, fällt den Baryt durch Schwefelsäure und zuletzt das Eisenoxyd durch Ueberschuss von Ammoniak.

Arseniksäure und Phosphorsäure dürfen in der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht enthalten seyn, wenn diese Trennungsmethode angewendet wird.

Wenn eisen- und manganhaltige Lösungen in der Kälte mit kohlen-saurem Ammoniak neutralisirt werden, so dass sich basisches Eisen-oxydsalz zum Theil gefällt, zum Theil gelöst darin befindet, so kann alles Eisen durch Kochen als basisches Oxydsalz daraus präcipitirt werden (Herschel).

Von den Oxyden des Cer, Lanthan, Didym und der Thorerde trennt man das Mangan am besten, indem man dieselben aus der neutralen oder selbst schwach sauren Lösung mit schwefelsaurem Kali niederschlägt und den Niederschlag mit schwefelsaurer Kalilösung auswäscht.

Zirkonerde lässt sich von dem Manganoxydul am zweckmässigsten auf die Weise trennen, dass man die salzsaure Lösung in der Kälte mit kohlen-saurem Baryt digerirt, welcher die Zirkonerde vollständig, aber keine Spur von Mangan fällt, wenn man den Luftzutritt abhält und mit kaltem Wasser auswäscht. Die Methode, die Fällung der Zirkonerde aus der viel Salmiak enthaltenden Lösung durch Ammoniak im Ueberschuss zu bewerkstelligen, ist nicht zu empfehlen, da stets Spuren von Mangan mit niedergeschlagen werden. Dagegen erhält man genaue Resultate, wenn man die Lösung mit so viel Weinstein-säure versetzt, dass Ammoniak keinen Niederschlag mehr erzeugt und das Mangan alsdann durch Schwefelammonium abscheidet. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand darauf geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, die Zirkonerde in Salzsäure gelöst und nochmals gefällt.

Yttererde, die fast stets in Verbindung mit Mangan vorkommt, bleibt in Auflösung, wenn man die salzsaure Lösung beider mit Chlor sättigt und dadurch Manganchlorid bildet, welches auf Zusatz von kohlen-saurem Baryt in der Kälte als Oxyhydrat vollständig gefällt wird.

Thonerde und Beryllerde werden aus einer Lösung, die Manganoxydul und viel Salmiak enthält, durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen, aber durch die Oxydation des Oxyduls an der Luft erhält man sie selten ganz manganfrei. Ist wenig Mangan in der Lösung, so kann man dieselbe mit viel überschüssigem kaustischen Kali fällen und durch Kochen die Erden auflösen; ist die Menge des Mangans beträchtlicher, so bleibt es thonerdehaltig, auch wenn man viel Kali an-

wendet und lange kocht. In letzterem Falle ist die bei der Zirkonerdtrennung beschriebene Methode mit Weinsteinsäure und Schwefelammonium zu empfehlen.

Magnesia und Manganoxydul pflegen behufs ihrer Bestimmung in stark salmiakhaltigen Lösungen mit Schwefelammonium versetzt zu werden, wodurch nur Schwefelmangan gefällt wird. Der Niederschlag muss, erst nachdem er sich gut abgesetzt hat, auf das Filtrum gebracht, und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Aus der Flüssigkeit kann man direct mit phosphorsaurem Natron die Magnesia fallen. Bei sehr kleinen Mengen von Mangan ist die bei der Yttererde beschriebene Methode zu empfehlen.

Aehnlich ist das beste Verfahren, um Kalkerde von Mangan zu trennen, dadurch, dass man die salzsaure, freies Chlor enthaltende Lösung mit Ammoniak versetzt, das gefällte Oxydhydrat sogleich abfiltrirt und aus der Flüssigkeit durch Oxalsäure den Kalk fällt. Bei Anwendung dieser Oxydation des Mangans durch Chlor muss man sich vor einer allzu großen Menge von Chlor hüten, namentlich wenn die Lösung schon vor dem Einleiten des Gases Ammoniaksalze enthält, wegen der möglichen Bildung des gefährlichen Chlorstickstoffs.

Bei geringem Manganengehalt kann man auch die Lösung mit viel Salmiak versetzen, mit Ammoniak übersättigen, durch Oxalsäure den Kalk und dann durch Schwefelammonium das Mangan fallen. Ist letzteres in größerer Menge vorhanden, so schlägt man es zuerst aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium nieder, filtrirt bei abgehaltener Luft und fällt dann den Kalk durch Oxalsäure. In diesem Falle wird das Mangan meistens etwas Kalk enthalten. Diese letztere Methode wendet man auch bei der Trennung der Strontianerde an.

Baryterde wird leicht und vollkommen durch Schwefelsäure von dem Mangan getrennt. V.

Manganblende s. Manganglanz.

Manganbromür, $MnBr$. Wenn gepulvertes Mangan in Bromdampf erhitzt wird, so bildet sich eine blassrothe geschmolzene Masse von Manganbromür. Uebergießt man kohlen-saures Manganoxydul mit Bromwasserstoffsäure, so löst es sich unter Kohlensäure-Entwickelung. Durch Abdampfen erhält man dann kleine rothe, leicht zerfließliche Krystallnadeln von wasserhaltigem Brommangan. Diese verlieren durch vorsichtiges Erhitzen bei abgehaltener Luft zuerst das Krystallwasser und hinterlassen blass rosenrothes wasserfreies Manganbromür. An der Luft geglüht, zerfällt dasselbe in Bromdampf und Manganoxyd-Oxydul. Durch Schwefelsäure wird das Brom zum Theil als Bromwasserstoff, zum Theil als Bromdampf daraus abgeschieden (Löwig).

Uebergießt man Manganoxydul mit Bromwasser, so löst sich Manganbromür und Manganoxydhydrat bleibt zurück (Balard). V.

Manganchlorid, Mn_2Cl_3 , erhält man in Auflösung, wenn Manganoxyd in der Kälte mit concentrirter Salzsäure übergossen wird. Es bildet eine intensiv braungefärbte Lösung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abdunstet, bei gelindem Erwärmen oder Verdunsten aber nur Manganchlorür hinterlässt. Sonnenlicht, alle desoxydirenden Körper, hineingebrachte Metalle bewirken dieselbe Reduction.

Aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffgas wird Schwefelsäure, aus Weinsäure Kohlensäure gebildet. Durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser wird Manganoxyd gefällt und Chlorür bleibt in Lösung (Forchhammer).

Leitet man in eine bis zu $+ 5^{\circ}$ abgekühlte Lösung von 1 Thl. Manganchlorür in 19 Thln. Wasser Chlor, so erstarrt die Flüssigkeit allmählig zu einer gelben krystallinischen Masse, die jedoch bei einer wenig erhöhten Temperatur größtentheils schmilzt (John). Diese Krystalle zerfließen sehr leicht an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit. Bei gelindem Erwärmen zersetzen sie sich wie die Lösung des Oxyds in Salzsäure. V.

Manganchlorür, $MnCl$. Diese Verbindung des Mangans mit Chlor ist weit beständiger, als die vorhergehende. Sie bildet sich stets, wenn irgend eine Oxydationsstufe des Mangans unter Erhitzung in Salzsäure gelöst wird, und lässt sich durch Abdampfen aus solchen Lösungen, mit Krystallwasser verbunden, krystallisirt erhalten. Die Krystalle hinterlassen beim Erwärmen unter Luftabschluss wasserfreies Chlorür. Direct bildet sich dieses, wenn Mangan in Chlorgas gebracht wird, wobei die Verbindung unter Feuererscheinung stattfindet, oder wenn man über kohlen-saures Manganoxydul oder über Oxyd-Oxydul zuerst bei gelinder, dann bis zu schwacher Glühhitze gesteigerter Temperatur trockenes Salzsäuregas leitet. Es wird dies so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäure mehr absorbirt wird und die Masse klar und farblos fließt, was jedoch nur dann der Fall ist, wenn während des Schmelzens der Zutritt von Sauerstoff ausgeschlossen war; sonst ist sie bräunlich. Man lässt in dem Salzsäuregas erkalten, und verjagt den Ueberschuss nach dem Erkalten durch getrocknete Luft. Nach Rose erhält man es in mit Kohle gemengten gelben Krystallen, wenn Manganoxydul, mit Kohle vermisch, in starker Glühhitze einem Strom von Chlorgas ausgesetzt wird. Erhitzt man in langsam steigender Temperatur ein Gemenge von Superoxyd mit Salmiak, so bildet sich dieselbe Verbindung.

Sie ist blass rosenroth, von blätterig-krystallischem Gefüge, schmilzt in der Glühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit und ist bei einer den Schmelzpunkt des Glases nicht übersteigender Hitze nicht flüchtig. In feuchter Luft geglüht, lässt sie Salzsäuregas entweichen und hinterlässt Manganoxyd-Oxydul. Wasserstoffgas wirkt auch bei dieser Temperatur nicht darauf ein, Phosphorwasserstoff aber bildet Phosphormangan unter Entweichen von Salzsäure. Mit Schwefel gemengt, entsteht beim Erhitzen theilweise Schwefelmangan.

Frei von den meisten fremden Beimengungen kann man dieses Salz aus dem Braunstein erhalten, wenn man denselben zuerst im fein gepulverten Zustande mit Salpetersäure extrahirt und dadurch Kalk, Baryt, Kupfer, Kobalt auflöst, dann den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand mit der Hälfte seines Gewichtes Salmiak langsam bis zum Glühen erhitzt und den Rückstand mit Wasser auszieht. (Bei dem angewandten Ueberschuss von Braunstein verbindet sich das Chlor nur mit dem Mangan). Oder man löst den gereinigten Braunstein in erhitzter Salzsäure, dampft die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen ein und setzt kohlen-saures Manganoxydul hinzu, welches das etwa noch in Auflösung vorhandene Eisenoxyd niederschlägt.

Zur Bereitung von Manganchlorürlösung — um daraus andere reine

Manganpräparate darzustellen — verwendet man zweckmäßig die Rückstände von der Chlorbereitung mit Salzsäure und Braunstein. Man kocht die meist sehr sauren Flüssigkeiten so lange mit dem ungelöst gebliebenen Braunstein ein, bis der größte Theil der Säure gesättigt und verjagt worden ist, und fügt dann zu der Flüssigkeit so viel kohlensaures Natron oder Kali, dass etwas Manganoxydul gefällt wird, kocht nochmals auf und filtrirt. Kupfer, Eisen u. a., welche sich in Lösung befanden, werden dadurch vollständig niedergeschlagen, und Schwefelwasserstoff giebt einen ganz rein fleischrothen Niederschlag. Die Darstellung des kohlensauren Manganoxyduls bewirkt man dann am besten durch Fällung mit einer nicht ganz genügenden Menge von kohlensaurem Alkali, so dass ein kleiner Theil des Mangans gelöst bleibt. Etwa vorhandener Kalk und Baryt werden alsdann nicht niedergeschlagen.

Das Manganchlorür erhitzt sich beim Uebergießen mit Wasser und löst sich leicht auf. Aus den Lösungen des Manganchlorürs krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten ein Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in rosenrothen 4seitigen Tafeln (Brandes) von 1,56 specif. Gewicht, brennendem, hinterher salzigem Geschmack. Nach Graham enthalten die Krystalle 6 Aeq. Wasser, von denen 2 Aeq. bei gelindem Erwärmen oder über Schwefelsäure entweichen. 1 Aeq. des Krystallwassers entweicht nicht, selbst bei längerem Erwärmen auf 100° . Bei $+ 25^{\circ}$ zerfallen die Krystalle zu einem weissen Mehl; bei 35° sintern sie zusammen; bei 50° bilden sie eine zähflüssige Masse, die in höherer Temperatur dünnflüssiger wird, und bei 106° kocht. Die Krystalle sind sehr löslich in Wasser und erfordern davon bei $+ 10^{\circ}$ nur $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes. In Alkohol sind sie ebenfalls leicht löslich, Alkohol von 75 Proc. nimmt bei $+ 10^{\circ}$ mehr als $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes auf, im Kochen über die Hälfte. Die alkoholische Lösung ist grün, liefert aber beim Verdunsten farblose Krystalle mit 4 Aequiv. Wassergehalt. Die wasserfreie Verbindung, in kochendem absoluten Alkohol bis zur Sättigung gelöst, krystallisirt beim Erkalten; beim Verdampfen unter der Luftpumpe erhält man noch mehr Krystalle, welche 0,4 Theile ihres Gewichtes Alkohol enthalten.

Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Manganchlorür wird dieses nicht verändert; wird aber der Lösung zugleich ein alkalisches Chlorür, Chlorkalium, Chlorbarium u. s. w. zugesetzt, so bildet sich ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat (Sobrero und Selmi). Chlorwasser, welches vom Sonnenlicht getroffen ist, daher Salzsäure und unterchlorige Säure enthält, bewirkt dieselbe Oxydation (Millon).

Ammonium-Kupferchlorür bildet sich, wenn ein Gemenge von Salmiak- und Manganchlorür-Lösung zur Krystallisation verdampft wird. Bei Luftausschluss wird die Lösung dieses Salzes durch Ammoniak nicht gefällt; bei Einwirkung der Luft aber trübt sie sich bald und setzt braunes Oxydhydrat ab.

Quecksilber-Manganchlorür, $Mn Cl + Hg Cy$. Wenn man Lösungen von Quecksilbercyanid und Manganchlorür, zu gleichen Aequivalenten gemischt, der freiwilligen Verdunstung überlässt, so schießt die Doppelverbindung in farblosen vierseitigen Tafeln an, welche an der Luft leicht verwittern und sehr löslich in Wasser sind (Poggiale). V.

Mangancyanid. Das Mangancyanid ist im freien Zustande nicht bekannt, in Verbindung mit Cyankalium als

Kalium-Mangancyanid: $3K\text{Cy} \cdot \text{Mn}_2\text{Cy}_3$, lässt es sich aber leicht darstellen, wenn man ein neutrales Manganoxydulsalz mit sehr viel überschüssiger Cyankaliumlösung versetzt und bei freiem Luftzutritt in der Wärme verdampft. Man kann auch kohlenaures Manganoxydul in Cyankalium auflösen oder essigsäures Manganoxydul mit viel Blausäure versetzen, durch Kali neutralisiren und abdampfen. Bei letzterem Verfahren ist die Bildung der Verbindung durch ein plötzliches Braunwerden der Lösung bemerkbar (Rammelsberg). Dabei setzt sich Manganoxydhydrat ab, bei abgehaltener Luft durch Wasserzersetzung unter Wasserstoffgasentwicklung gebildet. Die braune Lösung liefert beim Verdunsten kleine, braunrothe, wasserfreie Krystalle. Die Lösung bräunt sich an der Luft und setzt allmählig Oxydhydrat ab, schneller geschieht dies bei öfterem Verdampfen und Auflösen (Gmelin). Bis 200° erhitzt, entwickeln die Krystalle Blausäure und hinterlassen einen braunrothen Rückstand. Wasser und Weingeist zerlegen die Krystalle theilweise, sie müssen daher in wässrigem Cyankalium gelöst werden.

Ihre Lösung fällt Eisenoxydulsalze hellblau, Bleisalze braun, Kupferoxydsalze grau, neutrales salpetersaures Silberoxyd gelbbraun, die saure Lösung dieses Salzes aber zinnberroth. Diese Farbe geht jedoch beim Waschen in Braun über. Eisenoxydsalze werden davon nicht gefällt. Manganoxydulsalze erzeugen damit einen rothgelben Niederschlag, bestehend aus Mangancyanür-Cyanid, $3\text{MnCy} \cdot \text{Mn}_2\text{Cy}_3$ (Rammelsberg).

V.

Mangancyanür, MnCy . Diese Verbindung wird als graugelber Niederschlag erhalten, wenn neutrale Manganoxydulsalzlösungen mit Cyankalium gefällt werden. Der Niederschlag ist sehr voluminös, bräunt sich in Berührung mit der Luft, und löst sich leicht in überschüssigem Cyankalium. Von Säuren wird das Mangancyanür leicht zersetzt.

Kalium-Mangancyanür, $2K\text{Cy} \cdot \text{MnCy}$, kann in fester Form nicht erhalten werden, weil es sich bei dem Verdampfen der Lösung von Mangancyanür in Cyankalium oxydirt, wobei Manganoxydhydrat ausgeschieden wird und Kalium-Mangancyanid gelöst bleibt. Die frische Lösung lässt aber bei Zusatz von wenig Säure Mangancyanür niederfallen. Schwefelmangan löst sich im frischgefällten Zustande sparsam in erwärmter Cyankaliumlösung, indem sich Schwefelkalium und Kalium-Mangancyanür bildet (Fresenius und Haidlen).

V.

Manganeisen (Manganesian Iron-ore) ist, nach Thomson, ein aus 75,50 Eisenoxydul, 22,65 Manganoxyd-Oxydul und 1,15 eisenhaltiger Titansäure bestehendes Mineral, welches zu Sterling in Massachusetts vorkommen soll. Möglicherweise ist dasselbe nichts als ein Magneteisenstein, in welchem ein Theil des Eisens durch Mangan ersetzt ist. Hierfür spricht auch die Krystallform desselben; angeblich ein reguläres Octaëder. Specif. Gew. = 5,079, schwarz, von metallischem Glanze. Strich: roth, nur schwach auf die Magnethadel wirkend. — Ein dem Manganeisen in chemischer Beziehung nahe stehendes Mineral ist der sogenannte Neukirchit, von Neukirchen im Elsass.

Nach einer Analyse von Muri besteht derselbe aus 56,30 Manganoxyd, 40,35 Eisenoxyd und 6,70 Wasser. Der sich hierbei ergebende Ueberschuss von mehr als 3 Proc. dürfte zum Theil darin begründet seyn, dass ein Theil des Eisens und vielleicht auch Mangans als Oxydul vorhanden ist. Das Mineral bildet schwarze nadelförmige Krystalle, welche auf faserigem Rotheisenstein aufgewachsen sind. *Th. S.*

Manganepidot s. Epidot.

Manganerze. Die wichtigsten Manganerze sind folgende:

1) Pyrolusit (nebst Polianit)	MnO_2
2) Braunit	Mn_2O_3
3) Hausmannit	$MnO \cdot Mn_2O_3$
4) Manganit	$Mn_2O_3 + H_2O$
5) Crednerit	$3CuO \cdot 2Mn_2O_3$
6) Psilomelan	$RO \cdot 2MnO_2 + H_2O$
7) Manganspath	$MnO \cdot CO_2$
8) Mangankiesel (Mangan-Augit)	$3MnO \cdot 2SiO_3$
9) Manganglanz	MnS .

Beim Psilomelan besteht RO hauptsächlich aus MnO und BaO oder KO. Für die technische Anwendung von Wichtigkeit sind besonders die am häufigsten vorkommenden Manganerze: Pyrolusit, Manganit und Psilomelan. Außer in den genannten Erzen findet sich das Mangan in einer großen Anzahl von Mineralien als Nebenbestandtheil; namentlich als Manganoxydul verschiedene isomorphe Basen ersetzend. Die oxydischen Manganerze (1—6), sowie der Manganspath, dürften in den meisten Fällen durch Quellenwirkung entstanden seyn. *Th. S.*

Manganesium syn. mit Mangan.

Manganfluorid, Mn_2F_3 . Wird feingepulverter Braunstein mit überschüssiger Flusssäure digerirt, so bildet sich eine tiefdunkelrothe Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung dunkelbraune, mit rubinrother Farbe durchsichtige, ein rosenrothes Pulver gebende Krystalle liefert. Diese sind bei Anwendung von sehr wenig Wasser unzersetzt löslich; durch Verdünnung zerfällt die Lösung in eine saure gelöst bleibende, und in eine basische Verbindung (Oxyfluorid). Ammoniak fällt aus der Lösung Manganoxydhydrat. *V.*

Manganfluorür, MnF , wird erhalten durch Auflösen von kohlenurem Manganoxydul in überschüssiger, wässriger Flusssäure. Wenn die überschüssige Säure verdampft, fällt das Salz in kleinen undeutlichen amethystrothen Krystallen nieder. Nur bei Gegenwart von freier Säure sind sie in Wasser löslich. Selbst durch Glühhitze werden sie nicht zerlegt. *V.*

Manganglanz (Manganblende). Nach Arfvedson's Analyse von der Zusammensetzung MnS . Krystallisirt in Würfeln, und ist parallel den Würfelflächen spaltbar. Von eisenschwarzer bis dunkel stahlgrauer oder von bräunlich schwarzer Farbe. Strich: lauchgrün, kaum von der Härte des Flussspaths. Findet sich auf den tellurerzführenden Gängen zu Nagyag in Siebenbürgen und an einigen andern Orten. *Th. S.*

Manganit s. Braunstein.

Manganjodid. Wenn feingepulverter Braunstein mit Jodwasserstoffsäure digerirt wird, so bildet sich eine dunkelgelbrothe Flüssigkeit. Durch Erwärmung zersetzt sie sich in freies Jod und Manganjodür (Lassaigne).

V.

Manganjodür, MnI. Beim Verdampfen einer Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in Jodwasserstoffsäure erhält man es als weisse krystallinische Salzmasse, die leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, in Wasser löslich ist, aus dieser Lösung beim Verdampfen in nadelförmigen Krystallen anschießt, und längere Zeit der Luft dargeboten, unter Absatz brauner Flocken sich theilweise zersetzt. Das Manganjodür kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bei Luftabschluss geschmolzen werden, die Einwirkung der Luft aber veranlasst bei dieser Temperatur ein Zerfallen in Joddampf und Manganoxyd-Oxydul. Brom, Chlor, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen es unter Abscheidung von Jod.

V.

Mangankiesel, Kieselmangan. Unter dieser Benennung begreift man eine Reihe von Manganoxydul-Silicaten, welche, soweit die chemische Analyse bisher darüber Aufschluss gegeben hat, in folgende Abtheilungen gebracht werden können.

1) Mangan-Augit, rother Mangankiesel, zweidrittel-kieselsaures Manganoxydul, ist ein Augit von der Formel $3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3$, worin MnO mehr oder weniger durch CaO und FeO vertreten ist. Der eigentlich sogenannte rothe Mangankiesel von Långbaushyttan in Schweden besteht, nach Berzelius, aus 48,00 Kieselerde, 49,04 Manganoxydul, 3,12 Kalkerde und 0,22 Talkerde, ist also fast reines $3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3$. In dem rothen Mangankiesel von St. Marcel in Piemont fand Ebelmen etwas mehr Kalkerde, nämlich 5,48 Procent. Der Bustamit enthält nach einer Analyse von Dumas: 48,90 Kieselerde, 36,06 Manganoxydul, 14,57 Kalkerde, 0,81 Eisenoxydul, was annähernd zu der Formel $2(3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3) + 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_3$ führt. Der Mangan-Augit von Franklin in New-Yersey (wozu auch der sogenannte Fowlerit zu rechnen), enthält, nach Thomson, 6,76—13,50 Eisenoxydul und keine Kalkerde. Einen körnigen, rosenrothen Mangankiesel von Algier fand Ebelmen zusammengesetzt aus: 45,49 Kieselerde, 39,46 Manganoxydul, 6,42 Eisenoxydul, 4,66 Kalkerde und 2,60 Talkerde (s. Augit).

2) Drittel-kieselsaures Manganoxydul, schwarzer Mangankiesel. Klaproth fand in dem schwarzen Mangankiesel von Klapperud in Dalekarlien (Schweden): 25,0 Kieselerde, 55,8 Manganoxydul und 13,0 Wasser. Berzelius leitet aus dieser Zusammensetzung die Formel $3\text{MnO} \cdot \text{SiO}_3 + 3\text{HO}$ ab, welche jedoch unsicher seyn dürfte, da die Analyse 6,2 Proc. Verlust ergeben hat. Einen braunrothen Mangankiesel von Franklin in New-Yersey hat Thomson untersucht und denselben aus 29,64 Kieselerde, 66,60 Manganoxydul, 0,92 Eisenoxyd und 2,70 Wasser zusammengesetzt gefunden, was ziemlich nahe der Formel $3\text{MnO} \cdot \text{SiO}_3$ entspricht. Ein Mineral, welches Breithaupt Tephroit genannt hat, besteht, nach Rammelsberg¹⁾,

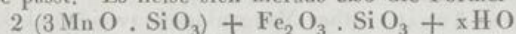
¹⁾ Dessen Handwörterb., Supplem. I, S. 80.

aus 28,66 Kieselerde, 68,88 Manganoxydul und 2,92 Eisenoxydul; stimmt also nahe mit jenem von Thomson analysirten schwarzen Mangankiesel von New-Yersey überein, in welchem ein kleiner Theil des Manganoxyduls durch Wasser vertreten zu seyn scheint.

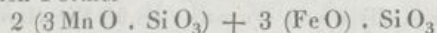
3) Verschiedene andere Manganoxydul-Silicate. Zu diesen zum Theil noch nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmten Mineralien gehören besonders folgende. — Shepard's Troostit, welcher zufolge Thomson's¹⁾ Analyse besteht aus: 30,650 Kieselerde, 46,215 Manganoxydul, 15,450 Eisenoxyd und 7,300 Wasser nebst etwas Kohlensäure (Summa 99,615). Da das Mineral gewöhnlich von blass spargelgrüner Farbe ist, außerdem aber auch gelb und röthlich braun angetroffen wird, so hat es mehr Wahrscheinlichkeit, dass das Eisen ursprünglich im Zustande des Oxyduls in ihm vorhanden sey. Die entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse für beide Annahmen sind:

SiO ₃	:	MnO	:	Fe ₂ O ₃	:	HO
15,91		10,35		4,64		6,94
				FeO		
15,91		10,35		3,09		6,94

Durch die Annahme von Eisenoxyd wird das Sauerstoff-Verhältniss SiO₃ : MnO : Fe₂O₃ annähernd = 15 : 10 : 5, also = 3 : 2 : 1, während der Sauerstoffgehalt des Wassers nicht zu diesem einfachen Verhältnisse passt. Es ließe sich hieraus also die Formel



entwerfen, bei welcher die nähere Bestimmung der Wassermenge späteren Analysen überlassen bleiben muss. Nimmt man dagegen das Eisen als Oxydul an und betrachtet das Wasser als eine mit dem Eisenoxydul isomorphe Base (s. Isomorphismus, polymerer), so erhält man: SiO₃ : MnO : FeO : (HO) = 15,91 : 10,35 : 3,09 : 2,31, und folglich SiO₃ : MnO : (FeO) = 15,91 : 10,35 : 5,40 = 3 : 2 : 1, was der einfachen Formel

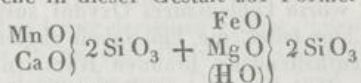


entsprechen würde, nach welcher der Troostit also als ein wasserhaltiges drittel-kieselsaures Manganoxydul zu betrachten wäre. Hiermit stimmt in der That überein, dass Breithaupt's Tephroit (von Sparta in New-Yersey) von Shepard als eine Varietät des Troostit angesehen wird²⁾. Der Troostit krystallisirt nach dem hexagonalen System in sechsseitigen Säulen mit Rhomboöder-Zuspitzung, spaltbar parallel den Säulenflächen. Härte: zwischen Apatit und Feldspath. Glanz: glasähnlich, ins Harzähnliche übergehend. Spec. Gew. = 3,014 — 3,034. Durchsichtig bis durchscheinend. Zu Sterling in New-Yersey in einem Lager von Urkalkstein vorkommend, begleitet von Franklinit. — Was die verschiedenen derben Mangansilicate vom Harze betrifft, welche man Hornmangan, Allagit, Photicit, Rhodonit, Hydropit u. s. w. genannt hat, so hat Rammelsberg³⁾ zu zeigen gesucht, dass sie großentheils Gemenge von einem Manganoxydul-Silicat (wahrscheinlich Zweidrittel-Silicat), theils mit Quarzsubstanz, theils mit Manganoxyd und kohlensaurem Manganoxydul seyen; wogegen sich die kohlen-säurefreien und daher wohl nicht gemengten Varietäten theils der Formel MnO.SiO₃, theils der Formel MnO.2SiO₃ nähern. Eine gelb-

¹⁾ Outlines I, 519. — ²⁾ Dana System of Mineralogy, 2. edit., p. 363. —

³⁾ Annalen der Physik, Bd. LXII, S. 145.

braune Varietät dieser letzteren, der Photicit, wurde in Rammelsberg's Laboratorium von Simpson zerlegt und zusammengesetzt gefunden aus: 75,74 Kieselerde, 12,84 Manganoxydul, 1,46 Kalkerde, 1,44 Eisenoxydul, 1,50 Talkerde und 8,69 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältnisse von $\text{SiO}_3 : \text{RO} : \text{HO} = 39,33 : 4,23 : 7,70$, welches in dieser Gestalt zu durchaus keiner Formel führt. Betrachtet man aber das Wasser als basisches, isomorph mit RO, so erhält man $\text{SiO}_3 : (\text{RO}) = 39,33 : 6,80$ und die Formel $(\text{MnO}) \cdot 2\text{SiO}_3$, übereinstimmend mit dem eben erwähnten wasserfreien Manganoxydul-Doppel-Silicate. Berücksichtigt man jedoch, dass die Kalkerde wahrscheinlich isomorph mit Manganoxydul ist, während Eisenoxydul, Talkerde und basisches Wasser unter sich isomorph sind, so ergibt sich die Sauerstoff-Proportion $\text{SiO}_3 : \text{MnO}, \text{CaO} : \text{FeO}, \text{MgO} (\text{HO}) = 39,33 : 3,30 : 3,50$, welche in dieser Gestalt zur Formel



führt, die ein Sauerstoff-Verhältniss von 39,33 : 3,28 : 3,28 bedingt. — Einige andere Manganoxydulsilicate, wie namentlich der Marcellin Beudant's (von St. Marcel in Piemont) und das Mangansilicat von Tinzen in Graubünden, sind nach den Analysen von Damour¹⁾ und Schweizer²⁾ wahrscheinlich nichts als Gemenge von Manganoxyd mit Mangansilicat, und zwar ersteres Mineral entschieden ein Gemenge von Braunit (s. d.) mit Manganoxydul-Silicat. Ein derartiges inniges Gemenge von Braunit und Mangan-Augit findet sich unter anderen auch zu Botnedalen in Tellemarken, Norwegen³⁾.

Nach diesem Ueberblicke stellt es sich heraus, dass im Ganzen folgende Manganoxydul-Silicate mit mehr oder weniger Sicherheit als nachgewiesen betrachtet werden können.

$\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3$ (Mangansilicate vom Harz)

$(\text{MnO}) \cdot 2\text{SiO}_3$ (Photicit)

$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_3$ (Mangansilicate vom Harz)

$3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3$ (Mangan-Augit, Bustamit, Fowlerit)

$3\text{MnO} \cdot \text{SiO}_3$ (Tephroit)

$3(\text{MnO}) \cdot \text{SiO}_3$ (Troostit).

Nicht unwahrscheinlich ist es, dass aufser diesen Silicaten noch eins von der Form $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_3 + 3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3$ vorkommen dürfte, welches also der Hornblende entsprechen würde. *Th. S.*

Manganoxyd, Mn_2O_3 . In der Natur kommt diese Verbindung bisweilen in Quadratocätern krystallisirt vor unter dem Namen Braunit (s. d.), beinahe mit Metallglanz bräunlich schwarz, beim Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver gebend. Dieselben Eigenschaften besitzt das amorphe, derbe, oder in tropfsteinartiger Form vorkommende Oxyd, Psilomelan, Hartmangan, schwarzer Glaskopf, Schwarzeisenstein genannt. Zum Theil sind diese Mineralien Gemenge von Oxyd mit Superoxyd. Letzteres liefert aber beim Zerreiben ein völlig schwarzes Pulver, was als ein unterscheidendes Kennzeichen betrachtet werden muss.

¹⁾ Ann. d. min., 4. sér. T. I. und Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 234. —

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 278. — ³⁾ Th. Scheerer in Annalen der Physik, Bd. LXV, S. 281.

Auf künstlichem Wege erhält man das Manganoxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Oxydulsalz, von Superoxyd oder von Oxydhydrat. Aus der letzten Verbindung möchte es bei vorsichtiger Behandlung am reinsten darzustellen seyn. Sobald etwas zu stark erhitzt wird, entweicht Sauerstoff und es bleibt Oxyd-Oxydul zurück. Das künstlich dargestellte Oxyd bildet ein schwarzes Pulver. V.

Manganoxydhydrat, $Mn_2O_3 \cdot HO$, kommt in der Natur in großen stahlgrauen Krystallen vor als Manganit oder Glanzmangan, häufig eingesprengt in Superoxyderzen. Das Pulver des natürlichen Oxydhydrates ist rothbraun. Im erdigen Zustande wird es Wad genannt.

Auf künstlichem Wege erhält man es als braunes Pulver, wenn man das Oxydulhydrat im feuchten Zustande der Luft aussetzt, oder wenn man in Wasser, worin kohlen-saures Oxydul suspendirt ist, eine ungenügende Menge Chlor leitet, die Flüssigkeit abgießt und den noch kohlen-saures Oxydul enthaltenden, braunen Rückstand mit sehr verdünnter Salpeter- oder Essigsäure in der Kälte digerirt, um das Oxydul zu entfernen. Auf die letztere Weise dargestellt, ist es leicht mit Superoxydhydrat verunreinigt.

Es bildet ein dunkelbraunes sehr abfärbendes und leichtes Pulver, welches zwar nicht im Wasserbade, aber bei gesteigerter Temperatur seinen Wassergehalt verliert. Beim Kochen mit mäsig concentrirter Salpetersäure zerfällt es in sich lösendes Oxydul und zurückbleibendes Superoxydhydrat (Berthier). V.

Manganoxyd-Oxydul, rothes Manganoxyd, MnO . Mn_2O_3 , kommt in der Natur als Hausmannit vor, welcher beim Zerreiben ein braunes Pulver giebt.

Auf künstlichem Wege ist diese Oxydationsstufe des Mangans von allen am leichtesten zu erhalten. Sie bildet sich sowohl durch starkes Glühen des Oxyduls oder des kohlen-sauren und salpetersauren Oxyduls an der Luft, als auch unter Sauerstoffentwicklung durch heftiges Glühen aller höheren Oxydationsstufen des Mangans. Setzt man Manganmetall der Einwirkung feuchter Luft aus, so zerfällt es unter Entwicklung von Wasserstoff zu einem rothbraunen Pulver. Dieses enthält etwas Kohle, Silicium und metallisches Mangan neben dem Oxyd-Oxydul; dann mit Salzsäure behandelt, entwickelt es zuerst Wasserstoff, löst sich mit brauner Farbe größtentheils auf, und beim Erwärmen wird Chlor frei. Wird Mangan an der Luft erhitzt, so geht es rasch, jedoch ohne Feuererscheinung, in Oxyd-Oxydul über, in Sauerstoff aber unter Erglühen. Manganoxydul verwandelt sich im feuchten Zustande schnell, wenn es bei der Siedhitze getrocknet wurde langsamer, in Oxyd-Oxydul. Bei Luftabschluss bis zum Weißglühen erhitzt, bleibt es unverändert. Bei gelinder Wärme getrocknetes Manganoxydul verglimmt, wenn es mit einer glühenden Kohle berührt wird, zu Oxyd-Oxydul; wird Oxydul in einem Strom von Wasserdampf geglüht, so entsteht unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls Oxyd-Oxydul. Wird es, mit Kohle gut gemengt, zum Weißglühen erhitzt, so erhält man Manganmetall. Mit kochender Salpetersäure behandelt, wird das Oxydul gelöst und Superoxyd bleibt zurück, verdünnte kochende Schwefelsäure wirkt ebenso, Salzsäure löst es vollständig unter Chlorentwicklung; concentrirte Schwefelsäure bildet schwefelsaures Oxydulsalz unter Sauerstoffentbindung. V.

Manganoxyd-Oxydulhydrat erhält man durch Fällung von Manganoxyd-Oxydulsalzen mit Natron oder Kalihydrat als braunen Niederschlag. V.

Manganoxyd-Oxydulsalze. Das Manganoxyd-Oxydul löst sich unzersetzt in heisser concentrirter Phosphorsäure (L. Gmelin). Beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Verdampfen der Lösung, erhält man Krystalle von wechselnder Zusammensetzung, die, nach Herrmann, 24,8 bis 37,3 Proc. Manganoxyd enthalten. Das in Wasser nicht lösliche pfrischrothe Pulver ist nach demselben der Formel $Mn_2O_3 \cdot 3PO_5 + 2HO$ entsprechend zusammengesetzt. In kalter concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ist das Oxyd-Oxydul ebenfalls löslich, ohne jedoch die Säuren zu neutralisiren, da nur wenig Basis aufgenommen wird. Die Lösungen sind roth; aufer der Lösung in Phosphorsäure kann keine derselben erhitzt, oder auch nur mit Wasser verdünnt werden, ohne dass Reduction stattfindet. Man würde diese Flüssigkeiten als Gemische von Oxydsalz und Oxydulsalz betrachten können, wenn überhaupt das Oxyd für sich in concentrirten Säuren löslich wäre. V.

Manganoxysalze. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache, dem Eisenoxyd, der Thonerde und dem Chromoxyd isomorphe Salzbase, welche mit den Säuren dunkel violette Salzlösungen liefert. Die Manganoxysalze sind in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit wenig bekannt. Kalte verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Oxyd mit intensiv violetter Farbe. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure aber entweicht Sauerstoff, die Lösung entfärbt sich und enthält nur noch Oxydulsalz. Salzsäure erzeugt damit in der Wärme freies Chlor und in der Lösung bleibt Manganchlorür. Salpetersäure soll salpetersaures Oxydulsalz bilden und Superoxydhydrat hinterlassen. In einigen Doppelverbindungen, wie z. B. im Manganalaun, ist das Oxyd weniger lose gebunden. — Es macht den färbenden Bestandtheil mancher amethystfarbenen Mineralien aus.

Sowohl Ammoniak wie kohlensaurer Kalk und Baryt fällen das Oxyd schon in der Kälte vollständig aus seinen Lösungen. Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure liefern bei ihrer Einwirkung auf Manganoxydhydrat Kohlensäure und Oxydulsalz. V.

Manganoxydul, MnO . Wenn Manganoxydulhydrat, kohlensaures oder kleesaures Manganoxydul bei abgehaltener Luft schwach geglüht, oder besser, wenn Manganoxydul oder die vorhergenannten Verbindungen in einem Strome von Wasserstoff bis zu gelindem Glühen erhitzt werden, so erhält man reines Manganoxydul. Nach Berthier soll auch Oxyd-Oxydul, Oxyd und Superoxyd durch gelinde Weisglühhitze, zu Oxydul reducirt werden. Die beste Darstellungsmethode ist von Liebig und Wöhler angegeben. Braunstein, dem man durch Salpetersäure einen etwaigen Kalk- oder Barytgehalt entzogen hat, mengt und erhitzt man mit einer nicht ganz genügenden Menge von Salmiak, so dass noch ein Theil des Superoxyds unreducirt bleibt und kein Chlor zur Verbindung vorfindet. In diesem Fall ist alles Chlor an Mangan gebunden und die übrigen beigemengten Metalle in unlöslichem Zustande vorhanden. Das Manganchlorür löst man in Wasser,

verdunstet die Lösung zur Trockne, setzt etwas Salmiak zu und schmilzt. Der Salmiak reducirt das durch Einwirkung der Luft etwa gebildete Oxyd. Man mengt gleiche Theile dieses geschmolzenen Manganchlorürs und trockenen kohlensauren Natrons mit etwas Salmiak und erhitzt bis zum Schmelzen. Die gepulverte Masse wird mit Wasser vollkommen ausgelaugt.

Es ist ein graugrünes Pulver, welches, nach Depretz, vor dem Essenfeuer zu einer schön grünen Masse zusammenschmelzen soll. Es verliert durch keine Glühhitze Sauerstoff; in Schwefelwasserstoff erhitzt, bildet es Wasser und Schwefelmangan; mit Schwefel zusammenschmolzen, entweicht schweflige Säure und Manganoxydul-Schwefelmangan bleibt zurück.

V.

Manganoxydulhydrat bildet sich, wenn Manganoxydulsalze durch kaustisches Kali oder Natron gefällt werden, als weißer, voluminöser, flockiger Niederschlag. Beim Auswaschen bräunt er sich allmählig, indem sich Oxydhydrat bildet. Chlorwasser oder Chlorkalklösung bewirkt sogleich dieselbe Erscheinung. Wäscht man den Niederschlag mit siedendem Wasser in einem Apparate, der den Luftzutritt möglichst verhindert, trocknet ihn mit derselben Vorsicht, erhitzt ihn dann in einem Strom von Wasserstoff gerade nur soviel, dass er alles Wasser verliert und lässt ihn darin erkalten, so verglimmt er bisweilen, sobald er an die Luft gebracht wird. Legt man eine glühende Kohle daran, so findet das Verglimmen durch die ganze Masse hindurch statt, indem sich Oxydhydrat bildet.

V.

Manganoxydulsalze. Das Manganoxydul verbindet sich mit den meisten Säuren und neutralisirt sie ziemlich vollständig. Viele der Salze sind in Wasser auflöslich, und schmecken zusammenziehend; die darin unlöslichen werden fast alle von Salzsäure gelöst.

Das Oxydul geht in den aufgelösten Salzen weder durch den Einfluss von Luft, noch von Salpetersäure oder Chlor in eine höhere Oxydationsstufe über, dagegen wird dies durch chlorige Säure (Balard und Millon) und Bromsäure (Rammelsberg), sowie durch chlorsaures Kali bei Gegenwart von freier Schwefelsäure (Simon) bewirkt. Ist aber Chlorkalium oder eine ähnliche Verbindung in der Lösung enthalten, so entsteht beim Einleiten von Chlor ebenfalls Superoxydulhydrat (Sobrero und Selmi). Kein anderes Metall kann das Mangan aus seinen Lösungen im metallischen Zustande fällen, da es in so feiner Vertheilung das Wasser jedenfalls selbst zersetzen würde.

Kaustisches Kali und Natron schlagen aus seinen Lösungen das Manganoxydulhydrat vollständig nieder. Durch den Einfluss der Luft bräunt es sich rasch. Kohlensaures Kali und Natron fällen kohlensaures Manganoxydul auch in der Kälte vollständig, doppelt kohlensaure Alkalien nur concentrirte Manganoxydullösungen; sehr verdünnte trüben sich erst nach einiger Zeit, setzen aber allmählig unter Entweichen von Kohlensäure alles Mangan als einfach-kohlensaures Salz ab. Dieses oxydirt sich an der Luft weit langsamer und unvollständiger, als das Oxydulhydrat. In Salmiak ist das kohlensaure Salz nur wenig löslich. Kaustisches Ammoniak fällt aus neutralen Manganoxydulsalzen das Oxydul bloß zur Hälfte, die andere Hälfte bleibt in dem gebildeten Ammoniaksalz gelöst. Enthielt die Lösung an freier Säure eben soviel oder mehr

Säure als das Mangansalz, so wird durch Ammoniak aus demselben Grunde anfänglich gar kein Niederschlag erzeugt. Durch den Einfluss der Luft aber geht das Oxydul allmählig in Oxydhydrat über, welches, da es in Ammoniak unlöslich ist, sich als braunes Pulver absetzt. Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde schlagen in der Kälte das Manganoxydul gar nicht, vollständig aber in der Siedhitze nieder. Phosphorsaure Alkalien fällen sehr schwerlösliches, an der Luft sich nicht bräunendes phosphorsaures Manganoxydul.

Die neutralen Manganoxydullösungen werden, selbst wenn die Säure Essigsäure ist, durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt, Schwefelammonium aber schlägt das Metall vollständig als Schwefelmangan mit fleischrother Farbe nieder; dies ist leicht in allen stärkeren Säuren, selbst in Essigsäure auflöslich, aber unlöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

Oxalsäure fällt aus concentrirten Manganoxydullösungen nach einiger Zeit ein krystallinisches oxalsaures Manganoxydul, aus verdünnten Lösungen kann es durch oxalsaures Alkali gefällt werden, aber bei grossem Ueberschuss des Fällungsmittels oder bei Gegenwart von Salmiak, entsteht kein Niederschlag. Das oxalsaure Manganoxydul ist in Schwefel- und Salzsäure sehr leicht, in Oxalsäure kaum etwas auflöslich.

Kaliumeisencyanür bildet ein weissen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag; ist viel Salmiak oder ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden, so wird das Manganeisencyanür nicht durch Salzsäure aufgelöst (Otto). Kaliumeisencyanid bildet einen in Salzsäure unlöslichen braungelben Niederschlag. Durch chromsaures, benzö- und bernsteinsaures Kali werden Manganoxydullösungen nicht gefällt.

Die Manganoxydulsalze wie überhaupt die Manganverbindungen lassen sich durch ihr charakteristisches Verhalten vor dem Löthrohr leicht erkennen. Bringt man nämlich eine manganhaltige Substanz, trocken mit kohlensaurem Natron gemengt, auf einem Platinblech durch die Oxydationsflamme oder mit Zusatz von etwas Salpeter zum Schmelzen, so färbt sich die Masse deutlich grün oder bläulichgrün, selbst wenn der Gehalt an Mangan nur $\frac{1}{100}$ Proc. beträgt. — Der Borax- und Phosphorsalzperle ertheilen die Manganverbindungen in der äusseren Flamme eine schöne amethystrothe Farbe, welche nach anhaltendem Blasen mit der inneren Flamme vollkommen wieder verschwindet. Durch zu starken Zusatz einer Manganverbindung zu einer Boraxperle wird dieselbe undurchsichtig schwarz; die Amethystfarbe derselben kommt aber deutlich zum Vorschein, sobald man sie heiss in feine Fäden zieht. V.

Manganoxysulfuret: $MnO \cdot MnS$. Ein grünes Pulver, heller als das Schwefelmangan. Es bildet sich, wenn schwefelsaures Manganoxydul in einem Strome von Wasserstoff geglüht wird, und neben Schwefelmangan beim Glühen von einem Manganoxyd mit Schwefel. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht, erhitzt man es aber, so fängt es Feuer und verbrennt zu fast reinem Oxydul-Oxyd, namentlich wenn man zuletzt noch stark erhitzt. In Säuren ist es so leicht löslich, wie das auf trockenem Wege bereitete Schwefelmangan (Arfvedson). V.

Mangansäuren. Die beiden höchsten Oxydationsstufen des Mangans, die Verbindungen von 1 Aequiv. Mangan mit 3 Aeq. Sauerstoff und von 2 Aequiv. Mangan mit 7 Aequiv. Sauerstoff haben die Eigenschaften von Säuren und bilden, besonders mit den Alkalien, schön gefärbte, im Allgemeinen jedoch nicht sehr beständige Salze.

Mangansäure.

Formel der hypothetisch-wasserfreien Säure: MnO_3 . Diese Säure hat im freien Zustande nicht dargestellt werden können. Sie bildet sich, wenn Mangansuperoxyd mit kaustischem Kali oder Natron geschmolzen wird. Bei Luftabschluss zerfällt das Superoxyd in Oxyd und Mangansäure ($3 \text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_3$). Hat die Luft freien Zutritt oder setzt man dem Kalihydrat, nachdem es geschmolzen, in kleinen Portionen Salpeter oder chlorsaures Kali zu, so wird alles Mangan in Säure verwandelt, die dann mit dem Kali eine schwarze geschmolzene Masse bildet. Bei Anwendung von Oxydationsmitteln können die niedrigeren Oxyde des Mangans eben so gut wie das Superoxyd benutzt werden. Höchst wenig mangansaures Kali färbt große Mengen anderer Salze, mit denen es zusammen geschmolzen wird, sehr intensiv grün. Diese schwarze Masse ist bei den älteren Chemikern unter dem Namen *Chamäleon minerale* bekannt gewesen, so genannt wegen der Leichtigkeit, mit der ihre wässrige Lösung die Farbe verändert. Uebergießt man nämlich dieselbe, wenn sie eine bedeutende Menge freien Alkalis enthält, mit etwas Wasser, so erhält man eine tief dunkelgrün gefärbte Lösung. Verdünnt man diese mit sehr viel Wasser, so wird sie roth und trübt sich durch Superoxyd, welches sich absetzt, unter Bildung von übermangansaurem Kali ($3 \text{MnO}_3 = \text{MnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_7$). Lässt man die concentrirte Lösung an der Luft stehen, so dass sie Kohlensäure anziehen kann, so findet allmählig dieselbe Veränderung statt, und zuletzt entfärbt sie sich vollständig, indem alles Mangan sich als Superoxyd abscheidet und Sauerstoff entweicht, in dem Maasse als die anfangs gebildete Uebermangansäure von der Kohlensäure ihres Alkalis beraubt wird und sich zersetzt. Setzt man eine stärkere Säure der Lösung zu, so findet diese Umwandlung rascher statt. Alle desoxydirenden Substanzen, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, arsenige Säure, die meisten organischen Körper, Papier u. dergl. entfärben die Lösungen sogleich.

Mangansaure Salze. Nur die Verbindungen der Mangansäure mit Kali, Natron, Baryt und Strontian sind bekannt. Sie sind isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen (Mitscherlich).

Mangansaures Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_3$. Dies Salz erhält man durch Glühen von salpetersaurem Baryt mit Mangansuperoxyd oder besser, wenn man in ein bis zum Schmelzen erhitztes Gemenge von chlorsaurem Kali und Baryterdehydrat sehr feingeriebenen Braunstein einträgt und nach erfolgter Oxydation desselben das Chlorkalium mit Wasser auszieht.

Es ist ein in Wasser unlösliches grünes Pulver; im krystallinischen Zustande erhält man die Verbindung durch Vermischen einer Lösung von übermangansaurem Kali mit Barytwasser und Stehenlassen der Flüssigkeit in einem lose bedeckten Glase, wo sich kleine grüne Krystalle auf der Oberfläche abscheiden (Mitscherlich).

Mangansaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{MnO}_3$, wird erhalten, wenn 1 Thl.

Mangansuperoxyd in 2 — 3 Thln. schmelzendes Kalihydrat eingetragen wird. Die erkaltete dunkelgrüne Masse wird mit Wasser übergossen, welches mit Hinterlassung eines braunen, aus Oxyd und Superoxyd bestehenden Pulvers eine intensiv grüne Lösung bildet, die man hell abgießt, da Filtration wegen der desoxydierenden Wirkung des Papiers nicht zulässig ist. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erhält man aus der alkalischen Mutterlauge schöne grüne Krystalle. Werden sie auf einen porösen Ziegelstein gelegt, so saugt dieser die Mutterlauge und das bald zerfließende kohlen saure Kali auf.

Das mangansaure Kali ist nicht unzersetzt löslich in Wasser. Damit übergossen, zerfällt es in übermangansaures Kali und eine schwarze, krystallinische Verbindung von Kali mit Superoxyd. Wasser zieht alles Kali aus und hinterlässt Superoxydhydrat. In kaustischer Lauge aber ist es auflöslich. Wenn nicht viel kaustisches Kali dem Wasser zugefügt wird, aber doch so viel, dass eine grüne Lösung entsteht, so wird diese bisweilen durch Erwärmen roth und bleibt es auch nach dem Erkalten, färbt sich aber bei starkem Umrühren wieder grün.

Wenn eine sehr concentrirte grüne Lösung von mangansaurem Kali längere Zeit der Luft ausgesetzt wird und das Alkali Kohlensäure anzieht, so bilden sich bisweilen Krystalle, die Mitscherlich ihrer Form nach für saures mangansaures Kali ($KO.MnO_3 + HO.MnO_3$) hält.

Mangansaures Natron ist so leicht löslich, dass man es nicht im krystallisirten Zustande erhalten kann.

Uebermangansäure.

Formel der hypothetisch - wasserfreien Säure: Mn_2O_7 . Beim Schmelzen von Kalihydrat mit Braunstein unter Zusatz von Salpeter bildet sich mangansaures Kali, welches beim Uebergießen mit viel Wasser in übermangansaurem Kali und Superoxyd zerfällt. Wenn in eine manganhaltige Lösung ein Ueberschuss von Chlor geleitet wird, oder wenn Manganoxydulsalz mit Schwefelsäure übergossen und mit zugesetztem Bleisuperoxyd digerirt wird, so bildet sich ebenfalls Uebermangansäure.

Wenn mangansaurem Baryt mit heißem Wasser übergossen wird, dem man nur eine geringe Menge von Schwefelsäure beigemischt hat, so erhält man eine prachtvolle rothgefärbte Lösung von Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat setzt sich, mit etwas schwefelsauren Baryt vermengt, ab. Die helle Lösung gießt man ab, concentrirt sie durch Abdampfen und fällt dann durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure den Baryt aus.

Ebenso lässt sie sich durch Zersetzung einer Auflösung von reinem übermangansaurem Baryt mittelst Schwefelsäure erhalten. Sie ist in ihrer Lösung fast nicht beständiger als Wasserstoffsuperoxyd. Wärme von 36° — 40° , Sonnenlicht, organische Materien, freies Ammoniak entfärben die Lösung sehr rasch unter Fällung von Superoxydhydrat (Mitscherlich). Nach Hünefeld soll man die Uebermangansäure in der Wärme abdampfen und in krystallinischer Form erhalten können, wenn man die durch Zusammenerhitzen von Mangansuperoxyd mit salpetersaurem Baryt erhaltene grüne Masse mit soviel Phosphorsäure übergießt, als zur Sättigung des Baryts erforderlich ist. Man

erwärmt die Masse, wobei sich keine Uebermangansäure zersetzen soll, lässt den phosphorsauren Baryt sich absetzen, verdampft die Lösung in gelinder Wärme zur Trockne, löst in Wasser und verdampft wieder, wobei noch etwas phosphorsaurer Baryt abgeschieden wird. Nach nochmaligem Auflösen erhält man durch Abdampfen eine rothbraune strahlig-krySTALLINISCHE Masse, in der Hünefeld weder Phosphorsäure noch Baryt auffand. Sie ist in Wasser leicht löslich. Mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen erhitzt, sollen carmoisinrothe Nadeln von Uebermangansäure und Schwefelsäure sublimiren, bei weiterem Erhitzen die Masse grün werden.

Diese Abweichung von Mitscherlich's Angaben macht es zweifelhaft, ob Hünefeld nicht etwa ein saures Barytsalz unter Händen gehabt hat, jedenfalls bedarf es der Untersuchung, woher die große Verschiedenheit in der Stabilität der beschriebenen Verbindungen rührt.

Die Uebermangansäure ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel. Die meisten Metalle, selbst Silber, werden dadurch oxydirt, alle niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle und der Metalloide in die höheren übergeführt, Schwefel, Phosphor, Kohle in die entsprechenden Säuren verwandelt. Ein Strom von Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoff, sowie alle Wasserstoffsäuren, auch Schwefelkohlenstoff, reduciren die Uebermangansäure.

Uebermangansäure Salze. Die Uebermangansäure bildet ziemlich beständige Salze mit den meisten starken, nicht höher oxydirbaren Basen. Diese sind auffallender Weise isomorph mit den überchlorsauren Salzen, obwohl in dieser nur 1 Aeq. = 2 At. des Radicals mit 7 Aeq. Sauerstoff verbunden sind, während 2 Aeq. Manganmetall sich mit 7 Aeq. Sauerstoff zu Uebermangansäure vereinigen, in der ersteren also 8, in der zweiten 9 Aeq. in die Zusammensetzung des Säureäquivalentes aufgenommen wurden. Viele der Salze sind in Wasser leicht löslich mit prachtvoll rother Farbe. Ammoniak entwickelt Stickgas unter Fällung von Superoxydhydrat. Die gleiche Fällung bewirken die meisten organischen Substanzen. Setzt man überschüssiges Kali hinzu, so werden die Lösungen grün, indem sich mangansaures Kali bildet, es entweicht aber kein Sauerstoff, denn sobald man das Kali wieder durch eine Säure sättigt, so wird die Lösung wieder roth, ohne dass sich Superoxyd abscheidet. Vielleicht bildet sich hierbei Wasserstoffsuperoxyd. Im trockenen Zustande auf glühende Kohlen geworfen, detoniren die Salze.

Uebermangansaures Ammoniak: $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$. Wenn übermangansaures Silberoxyd mit einem Aequivalent von Chlorammonium und Wasser zusammen gerieben wird, so bildet sich eine purpurrothe Lösung, die, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abgossen, Krystalle beim Verdampfen liefert, welche obiger Formel entsprechend zusammengesetzt sind und kein Wasser enthalten. Beim trocknen Erhitzen zersetzen sie sich leicht.

Uebermangansaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$. Man leitet, um dieses Salz darzustellen, in Wasser, worin die fein zerriebene grüne Masse suspendirt ist, welche man durch Zusammenschmelzen von salpetersaurem Baryt mit Mangansuperoxyd erhält, also unreiner mangansaurer Baryt, kohlen-saures Gas bis zur vollständigen Zersetzung, gießt hell ab, kocht einige Zeit auf, um den gebildeten doppelt kohlen-sauren

Baryt zu zerlegen und abzuschneiden, und verdampft die klare Lösung zur Krystallisation. Oder man reibt übermangansaures Silberoxyd mit der zu seiner Zersetzung genau hinreichenden Menge Chlorbarium und Wasser zusammen und verdampft.

Man erhält schwarze luftbeständige Nadeln, die isomorph mit den Krystallen des wasserfreien schwefel- oder selensauren Natrons sind (Mitscherlich).

Versetzt man die rothe Lösung dieses Salzes mit Barytwasser, so erhält sie eine violette Färbung, reagirt nach einiger Zeit nicht mehr alkalisch und setzt beim Verdampfen grünen mangansauren Baryt ab.

Uebermangansaures Bleioxyd: $PbO.Mn_2O_7$. Bildet sich beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Blei mit übermangansaurem Kali als brauner, in Salpetersäure ohne Rückstand löslicher Niederschlag.

Uebermangansaures Kali: $KO.Mn_2O_7$. Dies Salz stellt man am besten nach einer von Gregory abgeänderten Vorschrift von Wöhler dar, indem man zu 5 Theilen Kalihydrat etwas Wasser giebt, 4 Thle. feingeriebenen Braunstein einrührt und, nachdem bis zum beginnenden Kochen erhitzt worden, $3\frac{1}{2}$ Theil gepulvertes chloresaurer Kali zumischt, das Wasser verdampft und $1\frac{1}{2}$ Stunde lang das Gemisch in dunkler Rothglühhitze erhält. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, gießt die klare Lösung ab und verdampft dieselbe zur Krystallisation. Da Wasser von 15^0 nur $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes von übermangansaurem Kali löst, so ist es leicht dasselbe durch Krystallisation von dem beigemengten Chlorkalium zu trennen.

Die Krystalle sind so intensiv roth, dass sie schwarz mit einem grünen metallischen Reflexe erschienen. Ohne sich weiter zu verändern, pflegen sie mit der Zeit stahlblau zu werden. Ihr Pulver ist roth.

Schwefel, mit dem Salze zusammen gerieben, veranlasst kleine Detonationen. Mit dem gleichen Gewicht Schwefel gemischt und bis 177^0 erhitzt, explodirt es mit Flamme. Phosphor detonirt beim Reiben viel heftiger damit, selbst schon beim Erwärmen bis 70^0 . Auch Kohle, Arsen, Antimon verbrennen bei Erhitzung mit dem Salz. In einem Strom von Wasserstoff rasch auf 160^0 erhitzt, entsteht unter Feuererscheinung ein Gemenge von Kalihydrat und Manganoxydul.

Beim Erhitzen für sich verlieren die Krystalle unter Verknistern 10,8 Proc. Sauerstoff und hinterlassen mangansaures und Manganhyperoxyd-Kali.

Ist überchlorsaures Kali in der Lösung vorhanden, so bilden sich Krystalle, welche beide Salze in demselben Verhältniss enthalten, wie die Lösung. Bei Gegenwart von sehr viel überchlorsaurem Kali sind die Krystalle roth; bestehen sie aber zur Hälfte aus übermangansaurem Kali, so erscheinen sie schwarz (Wöhler).

Uebermangansaurer Kalk, Strontian, Magnesia, Natron, Zinkoxyd, Kupferoxyd sind, nach Mitscherlich, zerfließliche, sehr schwer krystallisirt zu erhaltende Salze, und werden alle wie das Ammoniaksalz dargestellt.

Uebermangansaures Lithion ist dagegen leichter in Krystallen zu gewinnen.

Uebermangansaures Silberoxyd: $AgO.Mn_2O_7$, erhält man, nach Mitscherlich, durch Mischen warmer Lösungen von neu-

tralem salpetersauren Silberoxyd und von übermangansaurem Kali. Beim Erkalten schießt das Salz in grossen regelmässigen Krystallen an, die ihr 190faches Gewicht Wasser von 15° zur Auflösung bedürfen, in warmem Wasser viel löslicher sind, aber das Kochen der Flüssigkeit ohne Zersetzung nicht vertragen. V.

Manganschaum, Braunsteinschaum, Mangan-Graphit, schaumiger Wad-Graphit, Schaumerz, Rahmerz, sind alles Namen für den Wad, eine Art von Psilomelan (s. d.).

Th. S.

Manganspath heisst das natürlich vorkommende neutrale kohlen-saure Manganoxydul $MnO \cdot CO_2$. Dasselbe scheint sich nie ganz rein zu finden, sondern stets grössere oder geringere Mengen isomorpher Stoffe, wie besonders kohlen-sauren Kalk, kohlen-saures Eisenoxydul und kohlen-saure Talkerde, zu enthalten. Der an kohlen-saurem Manganoxydul reichste Manganspath ist der von Kapnik in Ungarn, welcher nach Stromeyer's Analyse besteht aus: 89,91 kohlen-saures Manganoxydul, 6,05 kohlen-saure Talkerde, 3,30 kohlen-saure Talkerde und 0,44 Wasser. Der Manganspath findet sich theils krystallinisch (späthiges kohlen-saures Mangan, Dialogit), theils derb und dicht (dichtes kohlen-saures Mangan, Rhodochrosit). Seine Krystalle sind Rhomboëder mit Scheitelkantenwinkeln von 106° 51'; gewöhnlich nur klein, häufig sattelförmig gebogen oder linsenartig gekrümmt. Vollkommen spaltbar nach den Flächen der Kernform, von Flussspathhärte und einem specif. Gew. = 3,5—3,6. Glasglänzend, zuweilen perlmutterartig; rosenroth, fleischroth bis röthlich weis. Durch Zersetzung an der Luft bräunlich und braun werdend. Findet sich vorzugsweise auf Erzgängen und erscheint hier als ein Product der Quellenbildung; so z. B. auf vielen silbererzführenden Gängen des sächsischen Erzgebirges, des Harzes, Ungarns u. s. w.

Th. S.

Mangansulfocyanür: $Mn \cdot CyS_2 + 3aq$. Man erhält diese Verbindung in unregelmässigen Krystallen, die unter der Luftpumpe leicht fatisciren, an freier Luft aber zerfliessen, wenn man kohlen-saures Manganoxydul mit Schwefelcyanwasserstoffsäure übergießt und die erhaltene Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe abdampft. Sie sind in Wasser sehr löslich, in absolutem Alkohol unlöslich, in wasserhaltigem um so weniger auflöslich, je stärker er ist. Beim trocknen Erhitzen hinterlassen sie ein Gemenge von Schwefelmangan und Kohle. V.

Mangansulfuret: MnS . Diese Verbindung findet sich derb und in eisenschwarzen Krystallen unter dem Namen Manganlanz. Durch Erhitzen von Manganmetall mit Schwefel kann es nicht dargestellt werden, aber wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, stark erhitzt wird, so entsteht ein grünes Pulver, welches sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung leicht vollständig in Säuren löst. Wenn kohlen-saures Manganoxydul oder Manganoxyd-Oxydul in einem Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt wird, bis keine Wasserbildung mehr stattfindet, so bildet sich ebenfalls Schwefelmangan. An der Luft hält das künstliche Schwefelmangan sich nicht lange, ohne braun zu werden, da es Sauerstoff daraus aufnimmt. Beim Glühen an der Luft ent-

weicht leicht aller Schwefel als schwellige Säure, Oxyd-Oxydul hinterlassend. Geschieht dieses Erhitzen in einem Strom von Wasserdampf, so entweicht Schwefelwasserstoff. Salpeter verpufft damit in der Hitze. Chlor wirkt nur schwierig und unvollkommen darauf ein unter Bildung von etwas Chlorschwefel. Säuren, selbst verdünnte Salpetersäure, zerlegen es unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung im Hydratzustande als fleischrothen, bei sehr großer Verdünnung anfangs weiß erscheinenden Niederschlag, wenn neutrale Manganoxydullösungen mit Schwefelammonium gefällt werden. Ein sehr großer Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn es nicht viel Schwefel aufgelöst enthält, muss vermieden werden, da das Schwefelmangan nicht unlöslich darin ist. Kocht man den Niederschlag mit Kali, so bildet sich Schwefelkalium und weißes Manganoxydulhydrat.

Das Schwefelmangan ist unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Säuren, selbst in Essigsäure, sehr leicht löslich; schwellige Säure bildet unter Abscheidung von Schwefel unterschwelligsaures Salz. Mischt man den Niederschlag zu anderen neutralen Metalloxydlösungen, z. B. schwefelsaurem Cadmiumoxyd, essigsäurem Bleioxyd, Eisenchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, so verbinden sich diese Metalle mit dem Schwefel und an ihrer Stelle wird das Mangan aufgelöst.

Man kennt keine anderen Schwefelungsstufen des Mangans. V.

Mangansuperchlorid, $Mn_2 Cl_7$. Wenn übermangansaures Kali oder das Gemisch, welches man durch Schmelzen von Braunstein mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali erhält, in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Mischung in eine tubulirte Retorte bringt, wo man nach und nach geschmolzenes Chlorkalium oder Chlornatrium in kleinen Portionen zusetzen kann, so entwickelt sich ein grüngelbliches Gas, welches, durch eine auf -15° bis -20° abgekühlte Röhre geleitet, zu einer braungelben Flüssigkeit condensirt wird. Mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt sich die Verbindung unter Ausstoßen eines purpurrothen Dampfes sogleich. Dieselbe Zerlegung in Salzsäure und Uebermangansäure findet statt, wenn man das Mangansuperchlorid mit Wasser übergießt. Durch Zusatz von feuchtem Silberoxyd lässt sich die Salzsäure leicht entfernen und eine Auflösung von reiner Uebermangansäure erhalten (Dumas). V.

Mangansuperfluorid, $Mn_2 F_7$. Wenn ein geschmolzenes Gemisch von Braunstein, Kalihydrat und chlorsaurem Kali oder übermangansaures Kali mit der Hälfte seines Gewichtes an Flussspath vermischt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so bildet sich ein gelber Dampf, der durch die Berührung mit feuchter Luft sogleich zersetzt und purpurfarben wird. In Berührung mit Glas wird er in Fluorsilicium und Uebermangansäure zerlegt. Mit Wasser zerfällt er in Flussäure und Uebermangansäure, diese Mischung lässt sich unzersetzt aufbewahren, beim Verdampfen aber entweicht Sauerstoff und Flussäure und es bleibt ein glänzender brauner Rückstand, aus dem Wasser Manganfluorür mit Hinterlassung eines schwarzen basischen Salzes auszieht. Die gemischte wässrige Lösung beider Säuren, auf Kupfer, Quecksilber, Silber gegossen, veranlasst die Bildung von

Fluormetall unter vollständigem Verlust ihrer Färbung. Gold und Platin werden dadurch nicht angegriffen. V.

Mangansuperoxyd: MnO_2 . Ueber das Vorkommen dieser Verbindung in der Natur, sowie über ihre Prüfung zu technischen Zwecken s. d. Art. Braunstein Bd. I, S. 937 und Suppl.

Auf künstlichem Wege kann man diese Oxydationsstufe erhalten, wenn man Manganoxyd-Oxydul oder reines Oxyd mit concentrirter Salpetersäure kocht oder wenn man salpetersaures Manganoxydul vorsichtig glüht, das etwa zurückgebliebene Oxydulsalz in concentrirter Salpetersäure auflöst und den Rückstand unter fleißigem Rühren wieder bis zu anfangendem Glühen erhitzt. Am leichtesten stellt man es aber dar durch Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Manganoxyd-Oxydul bis zum Schmelzen. Erhitzt man zu stark, so tritt oft eine heftige Zersetzung ein und man erhält nur Manganoxyd gemengt mit Chlorkalium. Letzteres zieht man durch Waschen mit Wasser aus.

Beim Erhitzen für sich, leichter in offenen als in geschlossenen Gefäßen, verliert das Superoxyd einen Theil seines Sauerstoffs und wird zu Oxyd, in höherer Temperatur zu Oxyd-Oxydul, im Kohlentiegel zu Oxydul, bei Zusatz von Schwefel in Manganoxysulfuret unter Entweichen von schwefliger Säure verwandelt. Beim Uebergießen mit Schwefelsäure entweicht unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxyd, einer dunkelroth gefärbten Lösung, $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffgehaltes, beim stärkeren Erwärmen entweicht noch $\frac{1}{4}$ Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul bleibt zurück. Salzsäure bildet in der Kälte Manganchlorid, beim Erwärmen Manganchlorür, indem Chlor entweicht. Schweflige Säure giebt eine Lösung, welche unterschwefelsaures und schwefelsaures Manganoxydul enthält.

Übergießt man ein Gemenge von Braunstein und organischen Materien, wie Zucker, Kleesäure u. s. w., mit Schwefelsäure, so bildet sich viel leichter schwefelsaures Manganoxydul unter Entwicklung von Kohlensäure als bei alleiniger Einwirkung von Schwefelsäure. Mit kautischem Kali bei Luftabschluss geschmolzen, zerfällt das Superoxyd in Mangansäure und Oxyd.

Auffallend ist die Eigenschaft des Mangansuperoxyds, die Elektricität sehr gut zu leiten und in Berührung mit Metallen sich sehr elektronegativ zu verhalten, während das Manganmetall einer der elektropositivsten Körper ist. Offenbar ist diese Eigenschaft abhängig von der großen Menge des im Superoxyd enthaltenen Sauerstoffs, welcher der Verbindung seinen Charakter aufdrückt. Man benutzt mit Braunstein bestrichene Papierscheiben häufig statt des Goldpapiers bei Anfertigung trockener galvanischer Säulen.

Mangansuperoxydhydrat. Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu Hydraten mit sehr verschiedenem Wassergehalte, je nach der Darstellungsweise.

Wenn mangansaure oder übermangansaure Salze, in Wasser oder in verdünnter Säure gelöst, sich zersetzen, so fällt ein schwarzbraunes Superoxydhydrat nieder, welches zu einer zusammenhängenden schwarzen Masse eintrocknet und der Formel $MnO_2 \cdot HO$ entsprechend zusammengesetzt ist (Mitscherlich). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn in Wasser suspendirtes kohlen-saures Manganoxydul mit Chlor behandelt

und der braunschwarze Rückstand mit verdünnter Säure gut gewaschen wird (Berthier). Nach Winkelblech erhält man $2\text{MnO}_2 \cdot \text{HO}$, wenn durch ein Gemisch von kaustischem und unterchlorigsaurem Kali Manganoxydul aus seinen Lösungen gefällt wird. Bei der Verdunstung der Lösungen von bromsaurem Manganoxydul scheidet sich, nach Rammelsberg, Superoxyd aus, welches auf 3 Aeq. des Superoxyds nur 1 Aeq. Wasser enthält, $3\text{MnO}_2 \cdot \text{HO}$, und endlich wird ein der Formel $4\text{MnO}_2 \cdot \text{HO}$ entsprechendes Superoxydhydrat durch Behandlung von Oxydul-Oxydhydrat mit concentrirter Salpetersäure erhalten (Berthier).

V.

Manihotsäure, eine noch nicht gehörig constatirte Säure, welche Henry in dem Saft der bitteren Maniokwurzel (von *Jatropha Manihot*, Familie der Euphorbiaceen) an Talkerde gebunden fand. Er stellte sie auf folgende Weise dar: Der Saft wurde destillirt, wobei eine blausäurehaltige Flüssigkeit überging. Nach längerem Kochen setzten sich braune Flocken von coagulirtem Eiweiß ab. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Syrupsdicke eingedampft, wobei sich ein bestimmter Geruch nach Fleisch und Essigsäure entwickelte. Nach einigen Tagen setzte sich eine körnig krystallinische Substanz ab, die bei der Wiederauflösung in Wasser etwas phosphorsauren Kalk hinterließ und nun in weissen Nadeln anschoss. Diese reagirten und schmeckten stark sauer, verbreiteten in der Hitze einen Geruch nach verbranntem Brote und ließen beim Verbrennen einen Rückstand von reiner Magnesia. Eine Auflösung derselben wurde vollständig mit Aetzbaryt gefällt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wieder filtrirt und im Vacuo abgedampft. Die Säure krystallisirte in prismatischen Nadeln. Diese schmeckten stark sauer, schmolzen bei gelinder Wärme und lösten sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Natron, Baryt, Kalk und Talkerde geben sie neutrale, in Wäzchen krystallisirende, leicht schmelzbare Salze.

Wp.

Manilagummi heißt ein gegenwärtig im Handel vorkommendes Harz von unbekannter Abstammung, welches dem Copal und Dammarharz ähnlich ist. Es löst sich in Alkohol von 90° zum größten Theile auf, schmilzt leicht unter Verbreitung eines den Harzen der Coniferen ähnlichen Geruchs (Buchner).

H. K.

Maniocksäure s. Manihotsäure.

Maniockstärke s. Cassava.

Manna nennt man einen erhärteten Pflanzensaft, welcher von der Mannaesche (*Fraxinus Ornus L.*, *Ornus Europaea Pers.*, Familie der *Fraxineae*) kommt. Dieser Baum wächst im südlichen Europa, besonders in Calabrien und Sicilien, und wird in letzterem Lande auch eigends cultivirt. Die aus Calabrien kommende Manna heißt im Handel *Manna Calabrina*, die aus Sicilien importirte *M. Siciliana* oder *M. Gerace*. Zur Mannagewinnung wählt man kräftige Bäume, die etwa 8 Jahre alt sind. In den wärmeren Monaten Juli, August, September, wenn der Baum keine Blätter mehr treibt, werden an einer Seite desselben Querschnitte in die Rinde gemacht, wobei man unten am Stamme anfängt und von Tag zu Tag bei trockenem Wetter immer weiter hinaufgeht. Der alsbald aus diesen Schnittwunden ausfließende Saft wird durch ein-

geschöbene Blättchen in ein als Schale dienendes Cactusblatt geleitet und stellt, nachdem er an der Luft durch Verdunstung erhärtet und dann noch auf Brettern nachgetrocknet ist, die Manna dar. Im folgenden Jahre wird ein anderer, unverletzt gebliebener Theil der Rinde vorge- nommen, und so fährt man 10—12 Jahre lang fort, wonach die Bäume umgehauen und durch jüngere ersetzt werden.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten von Manna.

1) Röhrenmanna, *Manna cannellata* oder *longa*. Man gewinnt sie von den oberen Schnitten, wo der Saft leichter austrocknet. Sie bildet weißliche, undeutlich dreikantige oder rinnenförmige Stücke, die 1—6 Zoll lang und etwa 1 Zoll breit sind. Sie ist leicht, zerbrech- lich, weich, aber fast gar nicht klebrig. Auf dem Bruche bemerkt man mehrere Schichten. Der Geruch ist schwach süßlich, der Geschmack schleimig süß, ohne hinterher kratzend zu seyn, wie bei den folgenden Sorten. Die Röhrenmanna schmilzt im Wasserbade leicht, lässt sich an der Lichtflamme entzünden und zersetzt sich, im Platinlöffel erhitzt, mit dem Geruche nach gebranntem Zucker. An der Luft färbt sie sich leicht gelb, hier und da röthlich und wird feucht. Von Wasser und Alkohol wird sie leicht und vollständig aufgelöst. Die alkoholische Lö- sung erstarrt beim Erkalten zu einem Magma von Krystallen. Die beim Abnehmen der röhrenartigen Stücke am Stamme hängen bleibende Masse wird abgeschabt und stellt die *Manna cannellata in fragmentis* vor.

2) Gemeine Manna, *Manna in sorte*, *M. communis*. Sie wird in den weniger heißen Monaten September und October, aber auch zu- gleich mit der Röhrenmanna gewonnen, vorzüglich von älteren Stämmen. Sie bildet eine zusammenhängende, klumpige Masse, in welcher man tropfenförmige, weiße, gelbliche, oft ins Röthliche spielende Stücke von ungleicher Größe bemerkt, die mit der Röhrenmanna übereinstim- men und, aus der Masse ausgelesen, die *Manna electa* darstellen. Ge- meiniglich sind ihr Rindenstücke, Holzsplitter und andere Unreinigkeiten beigemischt. Sie riecht honigartig süß und schmeckt auch so, hinterher entwickelt sich aber ein kratzender Geschmack. Uebrigens verhält sie sich wie die Röhrenmanna.

3) Fette oder dicke Manna, *Manna crassa* oder *pinguis*. Diese Sorte ist theils der Rückstand, welcher beim Auslesen der vorigen bleibt, theils der in noch späterer Jahreszeit ausgeflossene und langsam er- härtete Baumsaft. Sie kommt meist aus Calabrien und bildet eine weiche, klebrige, schmutzig graue oder braune Masse. Ihr Geschmack ist wi- drig süß.

Sehr selten ist die sogenannte Manna in Thränen (*Manna in lacrymis*), welche von selbst aus Rissen in der Rinde der Bäume abfließt, und eben so selten die *Manna foliata* oder *M. di fronde*, welche aus den Blättern entweder freiwillig oder durch Insectenstiche ausfließt.

Die Manna ist von Bucholz untersucht. Er fand darin:

Mannit	60,0
Schleimzucker mit Farbstoff	5,5
Gummiger Extractivstoff	0,8
Gummi	1,5
Kleberartiger Stoff	0,2
Wasser und Verlust	32,0

Nach Thénard besteht die Manna aus Mannit, gährungsfähigem Zucker und einem ekeleregenden, unkrystallisirbaren Stoffe.

Zuletzt ist die Manna in mehreren Sorten von Leuchtweifs¹⁾ untersucht worden. Er ging dabei folgendermaassen zu Werke: Die Manna wurde in Wasser aufgelöst und mit Hefe in Gährung versetzt, um einen Gehalt an Zucker zu zerstören, der sonst die Reindarstellung des Mannits hindert. Die Menge des Zuckers wurde nach der bei der Gährung sich entwickelnden Kohlensäure bestimmt, welche durch Chlorcalcium getrocknet und in einem Kaliapparate aufgefangen wurde, dem zur Vorsicht noch ein Rohr mit Kalihydrat angefügt war. In die gährende Flüssigkeit reichte ein am äussersten Ende zugeschmolzenes Glasrohr, dessen Spitze nach Beendigung des Processes abgebrochen wurde, um Luft durch den Apparat saugen zu können und die Kohlensäure völlig zu verdrängen. Die ausgegohrene und filtrirte Flüssigkeit wurde hierauf zur Krystallisation eingedampft und mit so viel Alkohol von 82 Proc. gemischt, als zur vollkommenen Lösung nöthig war. Beim Erkalten des Alkohols schied sich der grösste Theil des Mannits aus, welcher durch Abwaschen mit kaltem Alkohol vollkommen rein wurde. Das Eindampfen und Wiederauflösen in Alkohol musste mehrmals wiederholt werden. Es blieb zuletzt eine Mutterlauge, welche, eingetrocknet, einen dunkelbraunen Rückstand gab, der einen schleimartigen Körper, aber auch noch Mannit enthielt. Letzterer liess sich daraus durch Alkohol nicht vollständig entfernen. Es wurde daher zur Bestimmung des Schleims eine filtrirte Mannitlösung mit Bleizucker gefällt. Der graue Niederschlag, zuerst über Schwefelsäure, dann bei $+ 130^{\circ}$ getrocknet, gab bei der Analyse die von Mulder gefundene Zusammensetzung des Schleims. Ein Gehalt der Manna an Harz wurde auf die Weise bestimmt, dass man sie mit dem gleichen Volumen Wasser übergoss und dann wiederholt mit Aether schüttelte. Letzterer färbte sich gelb und hinterliess bei der Destillation, ausser einer sauren Flüssigkeit, ein gelbes Harz, dem man durch Behandlung mit heissem Wasser die Säure entzog. Das Harz wurde hierauf in heissem absoluten Alkohol aufgelöst und heiss filtrirt; beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab. Die Auflösung war rothbraun, roch unangenehm und schmeckte ekelhaft kratzend und widerlich. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entstand darin erst nach einiger Zeit, mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung sofort ein brauner Niederschlag, dessen Menge durch Ammoniak vermehrt wurde. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Harz schien indess noch nicht rein zu seyn, da zwei damit angestellte Analysen nicht übereinstimmten. Es war nur in geringer Menge in der Manna enthalten. — Ebenso fand sich von der Säure nur wenig, welche zugleich mit dem Harz vom Aether ausgezogen wurde. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung schied sich ein gelbbrauner, harziger Körper ab, von dem sich noch mehr erzeugte, wenn die Lösung verdünnt und wiederum abgedampft wurde. Die Säure schien hierbei in das Harz verwandelt zu werden; man konnte sie demnach auf diese Weise nicht rein erhalten. Ebenso wenig liess sie sich durch Alkohol oder Aether von dem färbenden Stoffe befreien. Ihre wässerige Lösung war nicht vollkommen klar, Schwefelsäure und Salzsäure veränderten sie nicht, Salpetersäure färbte sie gelb, kohlensaure und ätzende Alkalien gleichfalls. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entstand sogleich ein Niederschlag von reducirtem Silber,

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII. S. 124.

mit Bleizucker ein citrongelber Niederschlag; mit Zinksalzen entstand keine Fällung. Bei der Destillation der Säure ging eine übel riechende, schwach sauer reagirende Flüssigkeit über, welche Silbersalze nicht mehr reducirte.

Die Manna gab bei $+ 100^{\circ}$ getrocknet von 11 — 13 Proc. Wasser. Beim ferneren Erhitzen schmolz sie und blähte sich auf unter Entwicklung eines brennbaren Gases. Es blieb zuletzt eine mit Säuren stark brausende Asche, deren Hauptbestandtheil Kali war; Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure waren nur in geringer Menge darin enthalten; Thonerde und Kieselsäure vielleicht nur als zufällige Bestandtheile. Im Folgenden sind die Resultate der Analyse zusammengestellt.

	I. M. cannellata.	II. M. c. in fragm.	III. M. Calabrina.
Wasser	11,6	13,0	11,1
Unlösliche Bestandtheile	0,4	0,9	3,2
Sand, Holz etc.	9,1	10,3	15,0
Mannit	42,6	37,6	32,0
Dem Pflanzenschleim analoger Körper, nebst Mannit, der harzartigen und sauren Substanz, sowie geringer Men- gen einer stickstoffhaltigen Substanz	40,0	40,8	42,1
Asche	1,3	1,9	1,9
	105,0	104,5	105,3

Die Manna wird als gelindes Abführmittel gebraucht. Es ist zweifelhaft, ob die *M. cannellata*, die sonst für die beste gehalten wird, in dieser Beziehung den Vorzug verdient.

Verfälschungen der Manna sind vorgekommen mit Traubenzucker, Stärke, ja mit Bittersalz, Glaubersalz und drastischen Purgirmitteln, wie Scammoneum.

Außer der eigentlichen Manna, welche von der Mannaesche abstammt, giebt es noch mehrere andere, ihr mehr oder weniger ähnliche Stoffe. Dahin gehören 1) die Manna von Briançon, *Manna brigantina* oder *laricina*. Sie findet sich auf jungen Trieben des in der Nähe von Briançon häufig vorkommenden Lärchenbaums (*Larix Europaea*) und bildet kleine rundliche, süßlich schmeckende und terpeninartig riechende Körner. Wasser nimmt daraus eine zuckerige Materie auf, die beim Verdunsten der Lösung nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Es bleibt dabei eine schwammige, federartige Masse zurück. Kalter Alkohol löst nur Spuren von dieser Manna auf, heißer etwas mehr. Sie wird dadurch zugleich gebleicht, quillt auf und lässt kleine, weiße Körperchen hervortreten, welche aus der in Wasser löslichen, zuckrigen Materie bestehen und sich durch Decantation von dem Alkohol trennen lassen. Das in Alkohol Unlösliche, von diesen Körnern gesondert, erscheint als eine Art Netz, welches sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines Caramelgeruchs aufbläht, dann schmilzt und endlich unter starker Dampfentwicklung verkohlt.

2) Die Eichenmanna, Gezza, Ghezen-Ghevée, Ghiok-Helvahsée oder Koodret-Helvahsée. Diese aus Kurdistan kommende Manna schwitzt, wahrscheinlich durch Insectenstiche veranlasst, während der heißesten Jahreszeit aus der Oberseite der Blätter von *Quercus mannifera*. Nach dem Trocknen derselben lässt sie sich in Blättchen ablösen. Die Eingebornen

schneiden aber auch die Zweige ab und tauchen sie in kochendes Wasser, bis die Manna aufgelöst ist. Dann dampft man die Flüssigkeit zur Consistenz eines dicken Honigs ab und formt den Rückstand, nachdem er erkaltet ist, in flache runde Kuchen, welche zur Nahrung und als milchbeförderndes Arzneimittel dienen.

Diese Manna ist in der Kälte hart und zerbrechlich, schmilzt aber schon vor dem Siedpunkte des Wassers. Sie hat einen angenehmen, schleimig süßen Geschmack.

3) Die australische Manna. Sie kommt von *Eucalyptus mannifera*, einer in Australien einheimischen Myrtacee, und dringt aus der durch Insecten oder auf andere Weise verletzten Rinde hervor. Sie enthält, nach Thomson und Johnston, statt des Mannits eine mit Traubenzucker isomere Zuckerart, welche krystallisirbar ist.

Eine andere Art australischer Manna kommt von *Eucalyptus dumosa*, bei den Eingebornen *Scrub* genannt. Sie überzieht die Blätter der noch jungen Pflanze, sieht wie Schneeflocken aus und fühlt sich an wie Wolle. Die Eingebornen nennen sie *Lerp* und bereiten daraus ein Getränk. Nach Anderson's Untersuchung nimmt Alkohol einen unkrystallisirbaren Zucker daraus auf. Aus dem Rückstande zieht kaltes Wasser ein wenig Gummi aus; beim Sieden mit Wasser löst sich fast Alles auf, und aus der heifs filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten Inulin ab, während Stärke in Auflösung bleibt. Das in Alkohol und Wasser Unlösliche ist Zellsubstanz. Das quantitative Verhältniss der Bestandtheile ist folgendes:

Wasser	15,01
Zucker mit etwas Harz . .	49,06
Gummi	5,77
Stärke	4,29
Inulin	13,80
Cellulose	12,04

100,00

Asche 1,13

4) Die Tamarisken-Manna. Sie kommt von *Tamarix mannifera* Ehrenb., einem in Arabien einheimischen Strauche. Das Ausschwitzen derselben wird wahrscheinlich durch Blattläuse oder andere Insecten veranlasst. Sie ist bräunlichgelb und hat eine zähe, terpenartige Consistenz. Der Geruch ist eigenthümlich, der Geschmack süß. Sie soll die Manna der Israeliten seyn.

Aehnliche Körper sind noch die Cedern-Manna, die sich zuweilen auf den Cedern findet: die Cisten-Manna, welche aus den Aesten von *Cistus ladaniferus* ausfließt, und die *Manna Persica* oder *Alhagina*, ein Exsudat der Blätter von *Hedysarum Alhagi* L. Sie sind alle nicht näher untersucht.

Wp.

Manna metallorum ist einer von den vielen Namen des Quecksilberchlorürs, welcher bezeichnen soll, dass dies Präparat dem Quecksilberchlorid gegenüber etwas Mildes, Süßes hat wie die Manna.

Wp.

Mannazucker s. Mannit.

Mannheimer Gold, auch *Similor* genannt, ist ein kupferreiches Messing von nicht stets gleicher Zusammensetzung mit einem

Gehalt von 80—85 Proc. Kupfer, 18—14 Proc. Zink und 1—3 Proc. Zinn. Durch Zusammenschmelzen von 28 Thln. gutem Kupfer, 12 Thln. gelbem Messing und 3 Thln. Zinn soll man ein schönes Gemisch erhalten. Es ist wegen seiner schönen Farbe und gewöhnlich großen Dehnbarkeit zu mancherlei Zwecken dem Messing vorzuziehen, läuft übrigens an der Luft mehr als dieses an. V.

Mannit (Mannazucker) wurde zuerst von Proust als eigenthümlicher Stoff erkannt. Er kommt im Pflanzenreich sehr häufig vor; besonders reichlich findet er sich in der Manna, dem bekannten Heilmittel, welches durch Eintrocknen des aus verschiedenen Fraxinus-Arten, in Folge von Verwundungen der Rinde, ausfließenden Saftes erhalten wird. In den verschiedenen Mannasorten schwankt der Mannitgehalt zwischen 30 und 60 Proc. Auch der ausgeschwitzte Saft mancher Kirschen- und Apfelbäume, der Lerche (*Larix*), der *Tamarix mannifera*, *Hedysarum*, Eucalyptus-Arten, der sogenannte Honigthau verschiedener Pflanzen (Linden z. B.) enthält Mannit. Derselbe Stoff wurde ferner als Bestandtheil der Pilze, wie *Cantharellus esculentus*, *Clavellaria coralloides* (Pelouze und Liebig), *Agaricus piperatus* (Knop und Schnedermann), der Queckenwurzeln (Pfaff, Völcker), der Selleriewurzel und vieler Seegräser, nämlich in *Laminaria saccharina*, *Halydris-tiliquosa*, *Alaria esculenta*, *Fucus nodosus* und *Rhodomenia palmata* (Stenhouse) nachgewiesen. Der Mannit bildet sich aus Traubenzucker bei der Gährung desselben in höherer Temperatur; auch bei der Umwandlung des Zuckers in Milchsäure entsteht eine gewisse Menge von Mannit. Endlich hat man ihn in der Flüssigkeit gefunden, welche bei der Verwandlung der Stärke in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Die Bildung des Mannits aus Zucker ist noch nicht erklärt.

Formel: $C_6H_7O_6$ oder $C_{12}H_{14}O_{12}$ (Liebig). Die von Knop und Schnedermann aufgestellte Formel: $C_8H_9O_8$ hat sich bei neueren Versuchen als unrichtig gezeigt. Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.		
			Liebig.	Schnedermann u. Knop.	Strecker.
Kohlenstoff	6	39,57	39,42	39,67	39,56
Wasserstoff	7	7,69	7,71	7,69	7,73
Sauerstoff	6	52,74	52,87	52,64	52,71
		100,00	100,00	100,00	100,00

Zur Gewinnung des Mannits wendet man, je nach dem Gehalt des mannithaltigen Stoffes, verschiedene Methoden an.

Darstellung aus Manna. Ruspini¹⁾ wendet hierzu eine geringere Mannasorte (z. B. *Manna Geracy*) an; er löst sie in ihrem halben Gewicht kochenden Regenwassers auf, klärt mit Eiweiß und colirt heiß durch einen wollenen Spitzbeutel. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die durcheinander gearbeitet, auf einem Tuch abtropfen gelassen und zuletzt ausgepresst wird. Der Pressrückstand wird in kaltem Wasser vertheilt, abermals abtropfen gelassen und gepresst. Die so erhaltenen Presskuchen sind ziemlich weiß; sie werden in 6—7 Thln. warmen Wassers gelöst, durch Thierkohle entfärbt und die filtrirte Lösung eingeengt. Beim Erkalten erhält man prachtvolle Kry-

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LXV, S. 203.

stallisationen von reinem Mannit. Die verschiedenen Mutterlaugen enthalten neben Zucker ziemlich viel Mannit; man dampft sie ein, presst den beim Erkalten erstarrten Rückstand aus und behandelt ihn in der oben beschriebenen Weise.

Andere Methoden zur Darstellung des Mannits aus Manna erfordern die Anwendung von Weingeist. Gute Mannasorten (die man zur Zerstörung des Zuckers zweckmäßig in Wasser gelöst, mit Hefe einige Zeit in Berührung gelassen und durch Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit wieder in fester Form erhalten hat) werden mit kochendem Weingeist behandelt, die Lösung abfiltrirt und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle mit kaltem Alkohol abgewaschen, und zuletzt abermals in kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der Mannit in farblosen Krystallen aus.

Um den Mannit aus Pflanzen, in welchen er in geringerer Menge vorkommt, darzustellen, digerirt man dieselben wiederholt mit warmem Wasser, dampft den Auszug im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, welcher beim Erkalten Mannit abscheidet.

Aus zuckerhaltigen Säften (z. B. dem Saft der Runkelrüben, Zwiebeln) kann man Mannit in ziemlich bedeutender Menge erhalten, wenn man dieselben bei einer Temperatur von etwa 30° sich selbst überlässt. Es tritt bald die schleimige Gährung ein, in welcher der Zucker in Milchsäure, Gummi, Mannit und andere, nicht näher bekannte Stoffe verwandelt wird. Der Saft wird nach beendigter Gährung eingeengt, mit etwas Alkohol versetzt und, nach Filtration von dem schleimigen Absatz, mit mehr Alkohol vermischt, worauf beim ruhigen Stehen Mannit auskrystallisirt. Bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich eine geringe Menge von Mannit, die man aus den Mutterlaugen des milchsauren Kalks durch Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol in Lösung erhält und daraus durch Zusatz von Aether fällt.

Der Mannit krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, die gewöhnlich garbenförmig vereinigt sind und bei kleinen Dimensionen seidartig glänzen. Er besitzt einen schwach süßen Geschmack, löst sich in 5 Thln. kalten, sehr leicht in warmem Wasser; in kaltem Alkohol ist er schwer löslich, leicht in heißem und unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt er anfangs ohne Färbung und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; in stärkerer Hitze wird er unter Schwärzung und mit Hinterlassung von Kohle zersetzt. Von den Zuckerarten lässt er sich leicht dadurch unterscheiden, dass er weder durch Einwirkung von Hefe oder faulenden Stoffen in Gährung übergeht, noch auch wie diese, in Kali gelöst und mit Kupferlösung gekocht, die Reduction des Kupferoxyds bewirkt. Es entsteht hierbei nur eine tief blau gefärbte Flüssigkeit. Der Mannit löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei gelindem Erwärmen sich nicht schwärzt und erst in hoher Temperatur, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, dunkelbraun wird. Auch in concentrirter Kalilauge löst sich der Mannit ohne Farbenveränderung beim Sieden auf. Der Mannit ist, namentlich in Italien, als Abführungsmittel officinell geworden; er wird in Dosen von 1 — 2 Unzen gegeben.

Verbindungen des Mannits. Der Mannit vereinigt sich mit

Metalloxyden und geht mit Säuren gepaarte Verbindungen ein. Die Verbindungen mit Metalloxyden sind nur schwierig zu erhalten. Eine wässrige Mannitlösung löst viele Metalloxyde beim Kochen auf; durch Abdampfen oder Zusatz von Weingeist erhält man Niederschläge, welche Mannit und das angewandte Metalloxyd enthalten. (Brendecke.)

Mannit-Bleioxyd, $2\text{PbO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ (Favre¹⁾), erhält man durch Eingießen einer concentrirten wässrigen Mannitlösung in eine ammoniakalische Lösung von essigsauerm Bleioxyd. Es scheiden sich beim Erkalten amianthartige Lamellen von obiger Zusammensetzung ab. Durch Wasser wird diese Verbindung unter Hinterlassung von $3\text{PbO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ zersetzt. Man kann aus dieser Verbindung wieder unveränderten Mannit darstellen. Knop²⁾ erhielt nach demselben Verfahren nur unkrystallinische Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Aus Silberoxyd-, Quecksilber- und Goldlösungen wird beim Kochen mit Mannit Metall reducirt.

Eine Verbindung von Mannit mit Kochsalz soll, nach Riegel³⁾, in farblosen, harten, süß und salzig schmeckenden Krystallen sich erhalten lassen, welche in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich ist. Knop und Schnedermann versuchten vergebens die Darstellung einer solchen Verbindung.

Ameisensäurer Mannit. Schmilzt man krystallisirte Oxalsäure mit Mannit im Luftbade bei 110° zusammen, dessen Temperatur man allmählig auf 95° sinken lässt und dabei einige Stunden erhält, so bleibt eine fast farblose, sehr saure, syrupartige Masse, während Ameisensäure und Kohlensäure entweichen. Der beim Erkalten ziemlich fest gewordene, durchsichtige Rückstand löst sich ziemlich leicht in 90procentigem Alkohol, zerfällt aber bald in Ameisensäure und Mannit. Schneller tritt diese Zersetzung bei der Behandlung mit Basen ein. Durch Kochen mit kohlen-sauerm Kalk, Zinkoxyd oder Baryt wurde eine Lösung erhalten, die beim Abdampfen ein Gemenge von ameisensaurem Salz und Mannit hinterließ, in dem Verhältniss $\text{MO} \cdot \text{C}_2\text{HO}_3$ auf $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$ (Knop⁴⁾). Bei dem Erhitzen der Oxalsäure mit Mannit spaltet sich erstere in Ameisensäure und Kohlensäure; die Ameisensäure vereinigt sich in dem Momente ihrer Entstehung mit dem Mannit zu einer sehr lockeren Verbindung, welche nach obigen Versuchen aus: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 + \text{C}_2\text{HO}_3 + x \text{ aq.}$ zusammengesetzt ist.

Mannit-Schwefelsäure. Man löst Mannit in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und digerirt die Flüssigkeit mit kohlen-sauerm Bleioxyd, filtrirt von dem schwefelsauren Bleioxyd ab und erhält so eine schwach saure Lösung von mannit-schwefelsaurem Bleioxyd, aus welcher man das Bleioxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausfällen und so die Säure in Lösung erhalten kann. Die freie Säure zerfällt leicht in Mannit und Schwefelsäure. Auch die Alkalisalze der Säure, welche man durch Ausfällen des mannit-schwefelsauren Bleioxyds mit der passenden Menge von schwefelsaurem Alkali in Lösung, und durch Verdunsten bei gelinder Wärme als gesprungene, gummiähnliche, an feuchter Luft zerfließliche, in Alkohol unlösliche Massen erhält, erleiden leicht eine Zersetzung, wobei ein schwefelsaures Salz, Mannit und freie Schwefelsäure auftreten. Die allgemeine

¹⁾ Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XI, p. 71. — ²⁾ Pharm. Centralbl. 1849, S. 801. — ³⁾ Berz. Jahresbericht XXII, S. 280. — ⁴⁾ Pharm. Centralblatt 1849, S. 801.

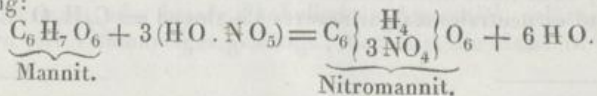
Formel dieser Salze ist, nach den Versuchen von Schnedermann und Knop¹⁾: $3\text{MO} \cdot 6\text{SO}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_9$.

Das Barytsalz kann auch zum Theil in krystallinischer Form erhalten werden, indem die Auflösung von Mannit in Schwefelsäure mit kohlsaurem Baryt digerirt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallhaut verdunstet wird. Während des Abdampfens scheiden sich fortwährend kleine Mengen von schwefelsaurem Baryt aus. Auch durch Fällen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol wird das Barytsalz als un- deutlich körnig krystallinisches Pulver erhalten.

Das Bleisalz der Säure, auf die erwähnte Weise in Lösung erhalten, scheidet beim Verdunsten fortwährend schwefelsaures Bleioxyd aus und hinterlässt eine terpenartige Masse. Die concentrirte Lösung des Bleisalzes wird von starkem Alkohol in ölartigen Tropfen gefällt, welche im Vacuum zu einer amorphen, gelben Masse eintrocknen, die an der Luft rasch zerfließt. Nach Favre giebt die Mannitschwefelsäure mit Bleiessig einen Niederschlag von der Formel: $\text{PbO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$.

Nitromannit (salpetersaurer Mannit, Knallmannit). Diese interessante Verbindung wurde von Domonte, Ménard und Sobrero zuerst dargestellt. Man erhält sie leicht, wenn 1 Thl. fein gepulverter Mannit in einer Reibschale mit wenig Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. übergossen, bis zur vollständigen Lösung umgerührt, hierauf mit Schwefelsäurehydrat versetzt und abwechselnd Salpetersäure und Schwefelsäure zugefügt wird, bis $4\frac{1}{2}$ Thle. Salpetersäure und $10\frac{1}{2}$ Thle. Schwefelsäure verbraucht sind. (Strecker.) Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer festen breiartigen Masse, welche mit Wasser auf einen durch Asbest verstopften Trichter geworfen und darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Durch Kochen mit Alkohol löst man den Rückstand auf, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei.

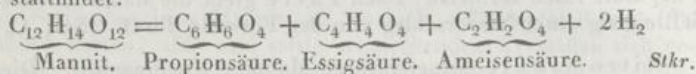
Der Nitromannit stellt feine, verfilzte, farblose Nadeln von seidenartigem Glanz dar, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, leicht in kochendem löslich sind und von Aether in ziemlicher Menge in der Wärme aufgenommen werden. Weder verdünnte Säuren, noch verdünnte Kalilauge zersetzen den Nitromannit in der Wärme. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt er unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen und erstarrt beim Erkalten wieder in concentrisch gruppirten Krystallen. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die geschmolzene Masse unter reichlicher Entbindung rother Dämpfe, ohne besondere Heftigkeit. Die merkwürdigste Eigenschaft des Nitromannits ist die, durch kräftigen Schlag unter lebhaftem Knall zu verpuffen, während er ohne Gefahr im Mörser gerieben werden kann. Man hat dieser Eigenschaften halber den Nitromannit als Ersatzmittel des Knallquecksilbers vorgeschlagen und mit gutem Erfolg verwendet. Für den Nitromannit waren anfangs verschiedene Formeln vorgeschlagen, bevor es Strecker²⁾ gelang, dieselbe zu $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix}\right\}\text{O}_6$ festzustellen. Die Bildung desselben geschieht nach der Gleichung:



¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LI, S. 132. — ²⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. LXXIII, S. 66.

Der Nitromannit erleidet bei längerem Aufbewahren unter Entbindung rother Dämpfe eine allmähige Zersetzung. In alkoholischer Lösung wird er durch Kali, unter Bräunung bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. Reinsch ¹⁾ hat angegeben, dass hierbei eine eigenthümliche Basis, welche er Mannitrin nannte, und außerdem eine neue Säure entstehe, ohne jedoch dieselben näher zu beschreiben. Der Nitromannit wird in alkoholischer Lösung auch durch metallisches Eisen in der Wärme zersetzt, wobei neben Eisenoxyd und Ammoniaksalzen hauptsächlich gasförmige Producte entstehen. (Knop.)

Die weiteren Verwandlungen des Mannits sind wenig untersucht. Mit Salpetersäure liefert er ein Gemenge von Oxalsäure und Zuckersäure, und mit schmelzendem Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung, wie die Zuckerarten, ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, eine Zersetzung, welche wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattfindet:



Mannit-Schwefelsäure s. Mannit-Verbindungen.

Mannitrin s. Mannit.

Marcelin s. Mangankiesel.

Marekanit s. Obsidian.

Margaramid. Ein Amid der Margarinsäure, welches bis jetzt nur durch Einwirkung von Ammoniak auf Margarin erhalten ist. (Vergleiche Margarin, Verwandlungen durch Ammoniak.) *Fe.*

Margaran nennt Berzelius das von Erdmann entdeckte Product der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Margarinsäure. (Siehe Margarinsäure, Verwandlungen durch Phosphorsäure.) *Fe.*

Margarin ²⁾, Margarinsaures Lipyloxyd, Margarinsaures Glycerin. Das Margarin gehört zu den verbreitetsten Fetten; es befindet sich neben Stearin vorzüglich in denjenigen Thierfetten, welche nicht ganz hart werden, und die als Schmalz oder Butter bezeichnet werden: im Menschenfett, Schweinefett, in der Kuhbutter, im Schlangenfett (Fehling) u. a. Von den festen Pflanzenfetten enthalten viele Margarin: so die Cacaobutter (Fehling), die Shea- und Galambutter, wahrscheinlich der chinesische Pflanzentalg (Thomson und Wood); in dem aus flüssigen Pflanzenölen in der Kälte sich abscheidenden festern Fett ist Margarin neben Olein enthalten, so im Baumöl, Leinöl, Behenöl u. a. m.

Das Margarin ist sehr schwierig von Stearin sowohl wie vom Olein vollständig zu trennen, und es ist deshalb zweifelhaft, ob das, was als Margarin bezeichnet ward, wirklich absolut reines Margarin ist. Wir haben daher auch noch keine Elementaranalyse dieses Fettes; der Analogie nach sollte es neutrales margarinsaures Lipyloxyd = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2$ seyn.

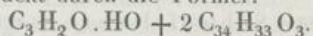
¹⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. XVIII, S. 102. — ²⁾ Bromeis Annalen der Chem. und Pharm., Bd. XLII, S. 47. Iljenho und Laskowski, Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LV, S. 88.

Um reines Margarin darzustellen, soll man Menschenfett wiederholt aus kochendem Alkohol krystallisiren, es scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in glimmerartigen Schuppen ab. (Chevreul.)

Wird frische Kuhbutter geschmolzen und durch Schütteln mit warmem Wasser gewaschen, und lässt man dieses Fett dann etwa 8 Tage zuerst bei über 20°, später bei 15° stehen, so scheidet sich aus dem flüssigen Fett unreines Margarin in weissen festen Körnern ab. Dieses feste Fett wird zwischen Papier ausgepresst, dann, nochmals geschmolzen, längere Zeit stehen gelassen, worauf der feste Theil wieder ausgepresst wird. Das feste Fett wird dann aus einem Gemenge von 2 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so, nach Bromeis, vollkommen reines Margarin.

Das reine Margarin schmilzt bei 48° (Bromeis), und erstarrt bei 41° (Chevreul), es ist nach dem Erkalten spröde und porcellanartig ohne alle krystallinische Textur. Es löst sich selbst bei Siedhitze nur in geringer Menge in Alkohol, dagegen leicht in Aether; auch ein Gemenge von 2 Theilen Aether mit 1 Thl. Alkohol löst es in der Hitze leicht auf.

Aus altem Käse wird ein Margarin erhalten, welches als saures margarinsaures Lipyloxyd betrachtet werden kann; seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:



Wird alter Limburger Käse mit siedendem Alkohol von 0,825 specif. Gewicht behandelt, so erhält man durch Erkalten der Lösung und Verdampfen des Alkohols eine gelbe der Butter ähnliche Masse, diese wird in heissem Aether gelöst, und die sich abscheidende weisse Fettmasse mehrere Mal daraus krystallisirt. Das so gewonnene Margarin bildet ein schön weisses Fett, welches aus mikroskopischen büschelförmig vereinigten Nadeln besteht; es schmilzt bei 53°, erstarrt aber erst bei 41°.

Verwandlungen des Margarins. 1) Durch Erhitzen wird das Margarin zerlegt, es entsteht Acrolein, Margaron und freie Margarinsäure neben empyreumatischen Producten.

2) Alkalien, die alkalischen Erden, Bleioxyd und ähnliche starke Basen zerlegen das Margarin bei Gegenwart von Wasser in der Wärme, sie verseifen es, unter Bildung von Glycerin und margarinsauren Salzen.

3) Ammoniak zeigt ein anderes Verhalten, als die fixen Alkalien, es verseift das Margarin wohl schon in der Kälte, aber nur langsam und ganz unvollständig, doch lässt wässriges Ammoniak sich mit Schweinefett und Oel z. B. mengen. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht hier, schneller bei gelinder Wärme, neben anderen Producten das Amid der Margarinsäure.

Margaramid (Boullay) oder Elamin (Lassaigne)¹⁾. Dieser Körper ward von Lassaigne früher wohl bemerkt, von Boullay aber zuerst näher untersucht. Seine Zusammensetzung ist: $C_{34}H_{33}O_2.NH_2$.

Um Margaramid darzustellen, wird Olivenöl oder Mandelöl in starkem wässrigem oder besser alkoholischem Ammoniak gelöst, oder das Oel wird mit Ammoniakgas gesättigt. Man lässt die Masse in verschlos-

¹⁾ Lassaigne, Compt. rend. de l'acad., T. XVI, p. 390. — Boullay, Compt. rend. de l'acad., T. XVII, p. 346. — Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. LII, S. 363; Pharm. Centralb., 1844, S. 139 u. S. 429.

senen Gläsern einige Tage bei ganz gelinder Wärme digeriren, und erwärmt die Flüssigkeit dann auf 30°, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist; die Masse wird nun in kochendem Alkohol gelöst, woraus das Margaramid beim Erkalten sich als eine weiße seideglänzende Masse abscheidet, während die saure Mutterlauge Glycerin, eine fette und eine nicht fette organische Säure enthält. Man krystallisirt nun das Margaramid aus kochendem Alkohol. Ob es sich auch durch Einwirkung von Ammoniak auf margarinsauren Aether, oder bei der Sublimation von margarinsaurem Ammoniak in einer Atmosphäre von Ammoniakgas bildet (s. Margarinsaures Ammoniak bei: Margarinsaure Salze), ist noch nicht untersucht.

Das Margaramid ist weiß, es krystallisirt in feinen Nadeln oder in Blättern, ist luftbeständig und neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Es schmilzt bei 60°, in höherer Temperatur wird es zersetzt; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit weißer leuchtender Flamme ohne Rückstand. Verdünnte Lösungen von Basen oder Säuren zerlegen das Margaramid nicht, wirken sie concentrirt und in der Wärme ein, so bildet sich Margarinsäure und Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich das Margaramid zu einer rothen wachsartigen Masse, die bei 100° unter Verdunkelung der Farbe schmilzt.

4) Concentrirte Schwefelsäure ¹⁾ zersetzt in der Wärme das Margarin, es erfolgt eine Schwärzung und Bildung von schwefliger Säure. Bei Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Margarin in der Kälte zeigt sich bei Vermeidung aller Temperaturerhöhung keine schweflige Säure, und es entstehen alsdann zwei gepaarte Säuren, Glycerinschwefelsäure und Margarinschwefelsäure. Diese letztere Säure ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten, sondern nur gemengt mit Oleinschwefelsäure, durch der Einwirkung von 1 Theil Schwefelsäurehydrat auf 2 Theile Baumöl oder Mandelöl. Die Margarinschwefelsäure wird darauf, gemengt mit der analogen Oleinschwefelsäure, durch Zusatz von Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, da diese Sulfosäuren sich nicht in solchem Wasser lösen, welches freie Säure oder Salze von Kali, Natron oder Ammoniak gelöst enthält, während sie in reinem Wasser und in Alkohol löslich sind. Diese gepaarten Säuren sind nicht krystallisirbar; gegen Basen verhalten beide sich vollkommen gleich, so dass die Salze der Margarinschwefelsäure sich von denen der Oleinschwefelsäure nicht trennen lassen. Die Verbindungen der Schwefelsäuren mit Alkalien sind in Wasser löslich, und diese Salzlösungen werden durch Erd- und Metallsalze gefällt.

Wird die wässrige Lösung der freien gepaarten fetten Säuren sich selbst überlassen, so trübt sie sich in Folge der Zersetzung derselben bald, es bilden sich neben freier Schwefelsäure neue fette Säuren, die unlöslich im Wasser sind, und sich daher, so wie sie entstehen, auch abscheiden. Hierbei wird die Margarinschwefelsäure etwas vor der Oleinschwefelsäure zersetzt, so dass man zu einem gewissen Zeitpunkt die Zersetzungsproducte der ersten Säure nur mit einem Theil der durch Zerlegung der Oleinschwefelsäure gebildeten Producte gemengt hat. Aus diesem Gemenge werden dann durch Abpressen bei + 10°

¹⁾ Fremy, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XX, S. 50. — Vergl. auch Band III. Art.: Hydroleinsäure.

die flüssigen fetten Säuren möglichst entfernt, und darnach die festen Säuren aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so die Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure (Berzelius). Durch Umkrystallisiren gereinigt, hat diese Säure die Formel: $C_{68}H_{68}O_8 + HO$, d. i. $2(HO \cdot C_{34}H_{33}O_3) + HO$; die freie Säure enthält also 1 Aeq. Wasser auf 2 Aeq. Margarinsäurehydrat; ob dieses Wasser durch längeres Erwärmen abgeschieden werden kann, ist nicht untersucht; die Salze dieser Säuren haben aber ganz dieselbe Zusammensetzung wie die margarinsauren Salze.

Die Metamargarinsäure schmilzt leichter als Margarinsäure, sie erstarrt bei 50° , beim langsamen Erkalten ist die Masse nach dem Erstarren krystallinisch. Bei höherer Temperatur destillirt die Säure größtentheils unzersetzt über. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, und besonders in Aether.

Die Metamargarinsäure bildet mit den Basen theils neutrale, besonders leicht aber saure Salze, so dass die neutralen Salze meist nur bei Ueberschuss von Basen bestehen. Die Verbindungen der Metamargarinsäure mit Erden und Metalloxyden sind in Wasser unlöslich. — Die neutralen metamargarinsauren Alkalien sind in wenig warmem Wasser oder Alkohol löslich, die Lösung gelatinirt beim Erkalten, und beim Eintrocknen werden die Salze amorph erhalten.

Wird die Lösung der neutralen Salze mit Wasser oder Alkohol verdünnt, so scheidet sich sogleich aus der kalten, nach einiger Zeit auch aus der warmen Flüssigkeit doppelt-metamargarinsaures Salz in Krystallkörnern ab. Wird das doppeltsaure Salz in der 500fachen Menge Wasser gelöst, und diese Lösung durch weitem Zusatz von Wasser zersetzt, so fällt freie Metamargarinsäure in Schuppen nieder.

Während kaltes Wasser die gemengte Margarinschwefelsäure langsam zersetzt, erfolgt die Zersetzung und Abscheidung der fetten Säuren durch siedendes Wasser augenblicklich, aus den fetten Säuren lässt sich durch Behandeln mit kaltem Alkohol eine bei 60° schmelzende Säure die Hydromargaritinsäure oder Piotinsäure erhalten (Bd. III, S. 953), welche die Elemente der Margarinsäure plus 2 Aeq. Wasser enthält, nämlich $HO \cdot C_{34}H_{35}O_5$ (Siehe Bd. III, S. 953).

Wird die kalte Lösung der Margarinschwefelsäure nicht sogleich, aber ehe sie vollständig zersetzt ist, bis zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine Doppelsäure aus Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure, welche Säure auch unmittelbar durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile erhalten werden kann; diese Doppelsäure ist die Hydromargarinsäure (Fremy) oder Paramargarin-Piotinsäure (Berzelius). (S. Bd. III, S. 953.)

Fe.

Margarinsäure, Margarylsäure, Metastearinsäure (nach Laurent und Gerhardt), die durch Verseifung des sehr verbreiteten Margarins erhaltene fette Säure.

Die Zusammensetzung des Hydrats der Margarinsäure ist:

$HO \cdot C_{34}H_{33}O_3$; rationale Formel, nach Kolbe: $HO \cdot (C_{32}H_{33})^2C_2O_3$.

Die Margarinsäure ist von Chevreul entdeckt, die richtige Zusammensetzung derselben und ihre Verbindungen wurden erst von Varrentrapp ¹⁾ ermittelt, und später von Bromeis und Anderen

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 65, u. Bd. XLII, S. 48.

vielfach bestätigt. Hiernach lässt sich die Margarinsäure als ein höheres Oxyd des Radicals der Talgsäure ansehen. — Nach der Behauptung von Laurent und Gerhardt haben die Talgsäure und Margarinsäure gleiche Zusammensetzung ¹⁾, beide wären isomer.

Die Margarinsäure findet sich in geringer Menge im menschlichen Blut, in der Galle (Lecanu), ferner im Kornfuselöl, vielleicht auch im Wachs (Brodie); sie wird gewöhnlich durch Zersetzung des Margarins erhalten, durch Verseifung desselben mit starken Basen, auch bei seiner Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch trockne Destillation desselben. Sie bildet sich außerdem bei der trocknen Destillation von Stearin und Stearinsäure oder von Wachs, ferner wenn Talgsäure, Wachs (Gerhardt ²⁾), oder Oelsäure (Sacc ³⁾) mit Salpetersäure behandelt werden, so wie auch bei der Destillation von Oel oder Oelsäure mit Schwefel (Anderson ⁴⁾), und durch Einwirkung von Chromsäure auf Stearinsäure.

Zur Darstellung der Margarinsäure verwendet man vorthellhaft Menschen- oder Gänsefett, oder das feste aus Baumöl in der Kälte sich abscheidende Fett, oder auch eine reine talgfreie Oelseife. Das verseifte Fett (die Seife) wird in heißem Wasser gelöst, mit essigsau-rem Blei gefällt, das getrocknete Bleisalz mit Aether behandelt, welcher margarinsaures Blei ungelöst zurücklässt, und dieses dann mit einer weingeistigen Lösung von Salzsäure zersetzt, wobei Chlorblei sich abscheidet, während die Margarinsäure sich im Alkohol löst. — Statt mit Bleisalz kann man die Seifenlösung auch mit Chlorcalcium fällen, wonach man den getrockneten Niederschlag ebenfalls mit Aether behandelt, und den Rückstand durch Kochen mit wässriger Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene fette Säure wird einige Mal mit Wasser umgeschmolzen, und dann in Alkohol gelöst.

Aus geschmolzener und durch Waschen mit Wasser gereinigter Butter kann man sehr reine Margarinsäure darstellen, wenn man die Butter etwa 8 Tage bei etwas über + 20° stehen lässt; dabei scheidet sich das festere Fett in körnigen Massen ab, welches man zuerst zwischen Papier abpresst, dann mit kaustischer Lauge verseift; die Seife wird durch wässrige Säure zersetzt, und die abgeschiedene Säure aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Da die der Margarinsäure sonst hartnäckig anhängende Talgsäure durch trockene Destillation und durch Salpetersäure in Margarinsäure verwandelt wird, so wählt man zweckmäsig diese Methoden, die Säure rein zu erhalten. Man destillirt das Margarinsäure haltende Gemenge von fetten Säuren, welches zur Fabrikation von Stearinsäurekerzen dient, reinigt das Destillat von der flüssigen Säure durch Pressen zwischen Papier, und kocht es mit Wasser, um alle flüchtigen Producte zu entfernen, verseift die Säuren dann mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, und fällt die Seifenlösung mit Chlorcalcium; das getrocknete Gemenge von kohlen-saurem Kalk und den Kalksalzen der fetten Säuren wird mit Aether ausgezogen, um einige anhängende Zersetzungsproducte zu entfernen, dann der Rückstand mit wässriger Salzsäure in der Wärme

¹⁾ Compt. rend. des trav. chim. per Laur. et Gerh. 1849, p. 337; Annalen der Chem. und Pharm. Bd. LXXII, S. 272. — ²⁾ Compt. rend. Bd. XVI, p. 940. — ³⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 225. — ⁴⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 376.

zersetzt, und die in Wasser umgeschmolzene fette Säure aus Alkohol umkrystallisirt.

Einfach ist die Darstellung der Margarinsäure aus roher Stearinsäure durch 10 Minuten langes Kochen derselben mit dem gleichen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure (von 1,28 specif. Gewicht); das nach dem Erkalten sich ausscheidende Fett wird in heißem Wasser umgeschmolzen und aus Alkohol krystallisirt.

Die nach der einen oder andern Methode erhaltene Margarinsäure wird durch Umkrystallisiren in Alkohol von fremden fetten Säuren gereinigt, sie krystallisirt aus dieser Lösung beim raschen Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen oder sonst in feinen Nadeln; durch Umschmelzen im Wasser werden diese am sichersten von allem Alkohol befreit.

Die reine geschmolzene Margarinsäure ist farblos, ohne Geruch und ohne Geschmack, bildet eine auf dem Bruch krystallinische Masse, ist unlöslich im Wasser, sehr löslich in Aether oder wasserfreiem Weingeist; gewöhnlicher wasserhaltender Weingeist löst sie nur in der Wärme in großer Menge, beim Erkalten krystallisirt sie größtentheils wieder heraus; die Lösung der Säure reagirt deutlich sauer. Die Margarinsäure schmilzt bei 60°, über 300° lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren; findet während der Destillation Luftwechsel statt, so wird ein kleiner Theil der Säure zersetzt; es bleibt dann etwas Kohle zurück, und das Destillat ist schwach gelblich gefärbt.

Fast reine Margarinsäure kam vor einigen Jahren von Nord-Amerika als *Solar-Spermaceti* oder Solarstearin in den Handel; sie unterscheidet sich vom Wallrath durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol, durch die Verseifbarkeit mittelst kohlen-sauren Natrons, und durch ihren Schmelzpunkt; durch letzteren auch von der Talgsäure; dabei ist aber zu beachten, dass Gemenge von Talg- und Margarinsäure nicht den mittleren Schmelzpunkt der reinen Säuren zeigen, sondern meist einer niedrigeren; ein Gemenge von 1 Talgsäure und 3 Margarinsäure schmilzt selbst schon bei 56°, also leichter als die Margarinsäure¹⁾.

Verwandlungen der Margarinsäure. 1) Chlor und Brom zersetzen die geschmolzene Margarinsäure; dabei geht Chlor- oder Bromwasserstoff fort, und es bildet sich ein Chlor- oder eine bromhaltende fette Säure, die aber nicht näher untersucht ist.

2) Durch Salpetersäure²⁾ wird die Margarinsäure bei fortgesetztem Erhitzen leicht oxydirt, es entwickelt sich Stickoxydgas, und als Endproduct der längere Zeit fortgesetzten Einwirkung wird Pimelinsäure, Korksäure und Bernsteinsäure erhalten; es ist aber wahrscheinlich, dass diese Producte nicht unmittelbar entstehen, sondern dass sich zuerst Uebergangsproducte bilden, deren weitere Oxydation die genannten Säuren liefert; diese Mittelglieder sind (nach Gerhardt)³⁾ Adipinsäure, Lipinsäure und Azoleinsäure.

3) Durch Bleihyperoxyd⁴⁾ wird die Margarinsäure oxydirt; bei höherer Temperatur wird die Säure dadurch förmlich verbrannt; steigt die Temperatur bei der Einwirkung nicht über 120°, so ent-

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LVII, S. 37. — ²⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. XXXV, S. 87. — ³⁾ Revue scient. du doct. Quesn. Nro. 58. 1844; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 91. — ⁴⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 70.

weicht nur Wasser, und es bildet sich eine pflasterähnliche zähe Masse, ein Gemenge, welches noch freie und unveränderte Margarinsäure enthält; wird die freie fette Säure mit Alkohol ausgezogen, und nochmals mit Bleihyperoxyd behandelt, so erhält man durch Zersetzung des Bleisalzes und Umkrystallisiren der fetten Säure aus Alkohol, wobei man nur die zuletzt in kleinen runden Körnern sich ausscheidende Säure sammelt, ein Fett, welches sich nach dem Trocknen mehr erdig als fettig anfühlt, und bei 43° schmilzt. Diese Säure ist dann Uebermargarinsäure, ein höheres Oxyd des Margaryls ($C_{34}H_{33}$), wahrscheinlich $HO.C_{34}H_{33}O_4$.

4) Concentrirte Schwefelsäure löst die Margarinsäure ohne sich zu schwärzen, Wasser scheidet die fette Säure aus dieser Lösung im veränderten Zustande ab, (vgl. Margarin, Verwandlungen durch Schwefelsäure).

5) Wird wasserfreie Phosphorsäure¹⁾ mit Margarinsäure im Wasserbade zusammen geschmolzen, so erhitzt die Masse sich stark, es bildet sich Phosphorsäurehydrat und Margaran (wahrscheinlich $C_{68}H_{65}O_5$), wonach also 1 Aeq. Phosphorsäure aus 2 Aeq. Margarinsäurehydrat 3 Aeq. Wasser aufnimmt. Man kocht nach beendeter Reaction die Masse mit Wasser aus, wobei sich das unreine Margaran in braunen Klumpen abscheidet, die, ohne zu schmelzen, auf dem siedenden Wasser schwimmen. Nach dem Auswaschen mit Wasser, zieht man durch kochenden Alkohol unveränderte Margarinsäure aus, während sich das Margaran hierbei auf dem Boden des Kolbens als eine braune Flüssigkeit sammelt, die beim Erkalten erstarrt, und dann auf Wasser schwimmt. Das Margaran wird beim Erwärmen weich, und allmählig zwischen 60° und 65° flüssig, es ist braun, vielleicht von fremden Beimengungen; es verbindet sich nicht mit Basen. Durch Einwirkung von starker rauchender Salpetersäure wird das Margaran unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe zersetzt, und man erhält eine wachsartige, nach dem Erkalten noch weiche Masse.

Erhitzt man Margaran mit gewöhnlicher Salpetersäure, so findet eine viel weniger heftige Reaction statt, und man bekommt eine wachsartige, nach dem Erkalten spröde Masse, deren Analyse die Formel $C_{68}H_{64}O_7$ gab.

6) Durch trockne Destillation. Für sich destillirt, wird nur ein kleiner Theil Margarinsäure zersetzt, es bildet sich Kohlensäure und etwas Wasser, Margaron und etwas Kohlenwasserstoff (Margarylwasserstoff), und es bleibt wenig Kohle zurück; die grössere Menge der Margarinsäure destillirt unverändert über. Wird dagegen die Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an kaustischem Kalk gemengt und destillirt, so destillirt nur Anfangs eine geringe Menge Margarinsäure unzersetzt, dann kommt Margaron und Kohlensäure und ein flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Margarylwasserstoff ($C_{32}H_{33}.H$) und verschiedene gefärbte empyreumatische Producte; in der Retorte bleibt Kalk und kohlenaurer Kalk, durch Kohle schwarz gefärbt. — Wird der Margarinsäure bei der Destillation viel mehr als $\frac{1}{4}$ Kalk zugesetzt, so wird nur ein flüssiges Product erhalten, aus dem sich kein Margaron ausscheiden lässt. (Vgl. d. A. Margaron und Margarylwasserstoff.)

7) Durch Erhitzen der Margarinsäure mit überschüssigem Kali

¹⁾ Erdmann, in Journ. für prakt. Chem. Bd. XXV, S. 501.

Kalk bilden sich durch Brom verdichtbare Gase, welche hauptsächlich aus Propylengas, Valylen und ölbildendem Gas bestehen, während die durch Brom nicht verdichteten Gase hauptsächlich Sumpfgas und Wasserstoff enthalten (Cahours) ¹⁾.

Fe.

Margarinsäure Salze. Die Margarinsäure giebt nur mit den Alkalien lösliche Salze; die wässerige warme Lösung derselben gelatinirt beim Erkalten, aus der heißen alkoholischen nicht zu concentrirten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten krystallinisch aus. Die margarinsäuren Salze der Erden und Metalloxyde sind im Wasser unlöslich, einige lösen sich in Alkohol oder Terpentinöl, besonders die sauren Salze. In Aether sind alle margarinsäuren Salze unlöslich; den sauren Salzen entzieht der Aether leicht einen Theil der Säure.

Margarinsäures Aethyloxyd. $C_4H_5O.C_{34}H_{33}O_3$. Diese Verbindung darzustellen, löst man 1 Theil Margarinsäure in 4 bis 5 Theilen absoluten Alkohol, und leitet in die warme Lösung trockenes Salzsäuregas so lange, bis der Aether sich als eine ölige Schicht ausscheidet. Durch Auskochen mit Wasser und Auswaschen mit lauwarmem wasserhaltigen Alkohol werden die Salzsäure und Margarinsäure fortgeschafft. Man löst nun den Aether bei $+40^\circ$ in gewöhnlichem Alkohol, und lässt die nicht vollständig gesättigte Lösung dann auf $+8^\circ$ oder etwas darunter langsam erkalten; hierbei scheidet der Aether sich in großen, stark glänzenden spiefsigen Krystallen ab, die den Krystallen von Cholesterin gleichen. Durch Kochen mit Wasser werden sie von den letzten Spuren Alkohol befreit.

Das margarinsäure Aethyloxyd ist weiß, geruch- und geschmacklos, es schmilzt bei $21,5^\circ$ zu einem Oel, welches beim Erkalten wieder krystallinisch wird. Bei höherer Temperatur löst es sich unverändert überdestilliren. Es löst sich nicht in Wasser, ist aber in Alkohol und Aether löslich. Durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien wird es zersetzt.

Margarinsäures Ammoniak, neutrales. Dieses Salz bildet sich, ohne sichtbare Veränderung der Krystallschuppen der Säure, wenn Margarinsäure mit starkem kaustischen Ammoniak übergossen wird. Man erhält es auch, wenn Ammoniakgas über mit wenig Alkohol befeuchtete Margarinsäure geleitet, und dabei die Masse schwach erwärmt wird, so dass der Alkohol verdunstet. Das Salz löst sich in viel verdünntem kaustischen Ammoniak in der Wärme ohne Zersetzung, und krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. Eine concentrirte wässerige Lösung des Salzes gelatinirt beim Erkalten. Wird das trockene Salz in einem Strom von Ammoniakgas erhitzt, so bildet sich Wasser und ein weißes Sublimat (Margaramid?), welches nicht weiter untersucht ist.

Saures margarinsäures Ammoniak bildet sich, wenn man das neutrale Ammoniaksalz an der Luft trocknen lässt, oder wenn man es mit Wasser schüttelt, oder in einer größeren Menge von heißem Wasser löst; es scheidet sich dann saures Salz in perlmutterglänzenden Schuppen ab.

Margarinsäurer Baryt: $BaO.C_{34}H_{33}O_3$. Dieses Salz wird leicht erhalten durch Fällung einer Lösung von margarinsäurem Natron

¹⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 143.

in schwachem Alkohol mit einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum. Es ist ein weißes lockeres Pulver, welches bei höherer Temperatur schmilzt, dabei sich aber braun färbt.

Margarinsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$. Dieses Salz fällt nieder, wenn das Natronsalz mit einer schwach sauren Lösung von essigsauerm Blei gefällt wird. Der anfangs voluminöse Niederschlag ist nach dem Trocknen weiß und ziemlich schwer, und wird in diesem Zustande nicht von Wasser, wohl aber von Alkohol befeuchtet. Das Salz löst sich in etwa 33 Theilen kochenden Alkohols, in jedem Verhältniss in siedendem Terpentinöl und Steinöl. Im feuchten Zustande fängt das Salz schon bei 80° an zu schmelzen; ist es aber zuvor bei niedriger Temperatur getrocknet, so schmilzt es erst über 120° .

Margarinsäure und Bleioxyd verbinden sich beim Erhitzen leicht mit einander; werden gleiche Aequivalente beider erhitzt, so wird ein Salz von gleicher Zusammensetzung, wie das auf nassem Wege dargestellte, erhalten. Das so erhaltene Salz schmilzt bei etwas höherer Temperatur gegen 130° (nach Berzelius' Angabe erst bei 180° , diese Angabe wird aber wohl auf einem Irrthum beruhen).

Margarinsaures Bleioxyd ist in dem mit Baumöl oder Schweinefett dargestellten Bleipflaster enthalten.

Ein saures Bleisalz bildet sich beim Zusammenschmelzen von 100 Thln. Säure mit 21 Thln. Bleioxyd; dieses Salz ist weiß und spröde, und schmilzt bei 75° bis 80° zu einer durchsichtigen Masse; es löst sich in 25 Theilen siedenden Alkohols, beim Erkalten scheidet sich neutrales Salz ab, während die freie Säure gelöst bleibt. Gegen Aether, Steinöl und Terpentinöl verhält es sich wie das neutrale Salz.

Digerirt man das neutrale gefällte margarinsaure Blei mit basisch-essigsauerm Blei, so wird der zuerst voluminöse Niederschlag bald körnig, und enthält nun margarinsaures Bleioxyd in Verbindung mit basisch-essigsauerm Blei ($2 [\text{PbO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3] + 6 \text{PbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$) (Varrentrapp).

Margarinsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$. Um es darzustellen, löst man 1 Thl. Säure siedend in einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 5 Thln. Wasser, beim Erkalten scheidet sich das Salz in Körnern ab; wird es dann in wenig siedendem Alkohol gelöst, so krystallisirt es daraus in schwach glänzenden Schuppen. Das Salz ist weicher als das talgsaure Kali, trocken zieht es aus der Luft begierig Feuchtigkeit an; mit der 10fachen Menge Wasser übergossen, bildet es eine Gallerte, die bei 70° eine klare Auflösung giebt, beim Erkalten sich aber trübt durch theilweise Zersetzung. — Alkohol löst von dem Salz bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{80}$; 1 Thl. Salz löst sich in 10 Thln. siedendem Alkohol, und bildet damit beim Erkalten eine Gallerte. Aether löst das Salz nicht, entzieht ihm aber eine geringe Menge Margarinsäure.

Saures margarinsaures Kali ($\text{KO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$) scheidet sich in kleinen wenig glänzenden Blättchen ab, sobald das neutrale Salz oder seine Lösung mit überschüssigem Wasser zusammengebracht wird. Das Salz löst sich in der Kälte kaum in 300 Thln., in der Siedhitze schon in 3 Thln. 90procentigem Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung fällt bei Zusatz von Wasser ein übersaures Kalisalz nieder.

Margarinsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$. Dieses Salz fällt beim Fällen einer Lösung von margarinsauerm Natron mittelst Chlorcalcium

als ein weißes Pulver nieder. Es ist schmelzbar, fast unlöslich in Aether und Alkohol, in der Hitze leicht löslich in Terpentinöl.

Margarinsaures Lipyloxyd s. Margarin.

Margarinsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot C_{34}H_{33}O_3$. Lässt man trockenes Salzsäuregas auf eine erwärmte Lösung von 1 Thl. Margarinsäure und 3 bis 5 Thln. Holzgeist einwirken, so scheidet sich in wenigen Minuten margarinsaures Methyloxyd als ölartige Flüssigkeit am Boden aus. Durch Umschmelzen mit Wasser wird die freie Salzsäure entfernt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Holzgeist wird die Verbindung gereinigt.

Dieser Aether ist nun weiß krystallinisch, er schmilzt bei 28° , und destillirt bei hoher Temperatur, wie es scheint unzersetzt, über. Das Destillat zeigt denselben Schmelzpunkt wie vorher. Der Aether ist in der Kälte geruchlos, in der Wärme hat er einen schwachen, etwas aromatischen und zugleich fettigen Geruch, er hat ein specif. Gewicht von 0,94. Er löst sich nicht in Wasser, und auch nur schwierig in kaltem Alkohol oder Holzgeist, dagegen löst er sich fast in jedem Verhältniss in diesen Flüssigkeiten, wenn sie damit bis zum Sieden erhitzt werden; aus einer nicht zu verdünnten heißen Lösung in Alkohol oder Holzgeist scheidet der Aether sich wieder als eine ölige Schicht ab, aus verdünnten Lösungen krystallisirt er in feinen blättrigen Krystallen, die, an der Luft getrocknet, sehr lockere perlmutterglänzende Schüppchen bilden. Er ist auch in Aether leicht löslich. Durch Erhitzen mit reinem Kali in wässriger oder weingeistiger Lösung wird der Aether leicht zersetzt in Holzgeist und Margarinsäure.

Wird die Lösung von Margarinsäure in Holzgeist längere Zeit mit trockener gasförmiger Salzsäure behandelt, so sammelt der zuerst am Boden ausgeschiedene Aether sich zuletzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Durch Umkrystallisiren desselben wird dann zuweilen aufser der bei 28° schmelzenden Verbindung eine andere erhalten, welche erst bei 34° schmilzt, auch nach der Destillation noch diesen Schmelzpunkt zeigt, sonst aber alle Eigenschaften der ersteren Verbindung hat, und, wie es scheint, auch dieselbe oder nahe dieselbe Zusammensetzung. Es ist schwierig zu entscheiden, ob die eine dieser Verbindungen vielleicht neutrales ($C_2H_3O \cdot C_{34}H_{33}O_3$), die andere saures ($C_2H_3O \cdot C_{34}H_{33}O_3 + HO \cdot C_{34}H_{33}O_3$) margarinsaures Methyloxyd sey, dies lässt sich wenigstens durch die Elementaranalyse kaum mit Sicherheit nachweisen, da beiden Formeln fast die gleiche procentische Zusammensetzung entspricht; nach den Formeln sollte nämlich enthalten seyn in 100 Theilen:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
bei dem neutralen Salz . . .	76,88	12,68
bei dem saurem Salz . . .	75,81	12,63.

Margarinsaures Natron: $NaO \cdot C_{34}H_{33}O_3$. Dieses Salz wird wie das neutrale Kalisalz dargestellt; aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab. Es löst sich in 10 Theilen heißem Wasser, die Lösung bildet beim Erkalten einen zähen Seifenleim. Es löst sich leicht in Weingeist, die concentrirte Lösung gelatinirt beim Erkalten; aus der verdünnten Lösung krystallisirt es in strahligen Massen (so in den Sternchen, welche sich im Opodeldoc zeigen). Kaltes Wasser zersetzt das Natronsalz kaum; wird 1 Thl. Salz in 100 Thln. siedenden Wassers gelöst, so scheidet sich beim Er-

kalten ein Gemenge von neutralem und saurem Salz ab; wird 1 Thl. Salz in 1500 Thln. kochenden Wassers gelöst, so fällt beim Erkalten saures margarinsaures Natron: $\text{NaO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$, in perlmutterglänzenden Schuppen nieder. Das saure Salz ist schmelzbar, unlöslich im Wasser, löslich im Weingeist, seine Lösung röthet Lackmus. Wasser fällt aus der weingeistigen Lösung des sauren Salzes ein übersaures Salz, worauf dann die Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Neutrales margarinsaures Natron, zuweilen gemengt mit margarinsaurem Kali, macht einen Bestandtheil der gewöhnlichen Oel- und Fettseife aus.

Margarinsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_3$. Zu seiner Darstellung wird eine weingeistige Lösung von margarinsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in schwachem Spiritus gefällt. Der Niederschlag ist weiß voluminös, er färbt sich am Licht langsam; heisser Alkohol entzieht der Verbindung etwas Säure.

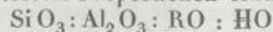
Die Lösungen von margarinsaurem Kali oder Natron fallen die Lösung der Salze von Bittererde, Thonerde, Kupferoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. Werden die Salze dieser Metalloxyde oder Basen zuerst mit etwas Säure versetzt, so fallen saure margarinsaure Salze nieder. Die margarinsauren Salze derjenigen Oxyde, die gewöhnlich gefärbte Salze geben, sind auch gefärbt, nur meistens weniger dunkel, als die übrigen Salze desselben Oxyds. Fe.

Margarinschwefelsäure. Eine gepaarte, von Fremy entdeckte Schwefelsäure, welche bis jetzt aber nur gemengt mit Oleinschwefelsäure bekannt ist, und neben dieser durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Baumöl oder Mandelöl erhalten wird. (Vergl. Margarit, Verwandlungen durch Schwefelsäure.) Fe.

Margarit (von *μαργαρον*, Perle), Perlglimmer, ein glimmerartiges Mineral, welches, nach Breithaupt¹⁾, hinsichtlich aller seiner äußeren Kennzeichen wohl mit dem von Perowsky entdeckten und von Nordenskjöld²⁾ beschriebenen Diphanit identisch seyn dürfte. Durch die chemische Analyse ist dies noch nicht vollkommen bestätigt, da Du Menil's analytische Untersuchung des Margarit einen beträchtlichen Verlust ergeben hat.

	Diphanit. (Ewreinfoff)	Margarit. (Du Menil)
Kieselerde	34,02	37,00
Thonerde	43,33	40,50
Kalkerde	13,11	8,96
Eisenoxydul	3,02	4,50
Manganoxydul	1,05	—
Wasser	5,34	1,00
Natron	—	1,24
	99,87	93,20 (6,80 Verlust)

Die entsprechenden Sauerstoff-Proportionen sind hiernach:

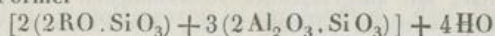


Diphanit = 17,67 : 20,23 : 4,63 : 4,73

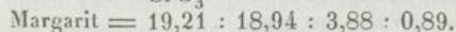
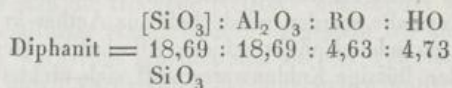
Margarit = 19,21 : 18,94 : 3,88 : 0,89.

¹⁾ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1848, Nr. 19. — ²⁾ Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXX, S. 554.

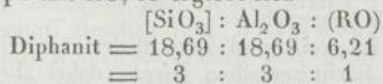
Was zuerst den Diphanit betrifft, so hat Ewreinoff aus seiner Analyse die Formel



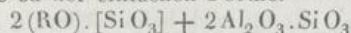
abgeleitet, welche, obwohl der gefundenen Zusammensetzung nahe entsprechend, nicht gerade eine wahrscheinliche genannt werden kann. Versuchen wir auf dem Wege der polymeren Isomorphie diese Zusammensetzung auf eine andere Weise zu deuten. Das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : Al_2O_3 = 17,67 : 20,23$ lässt sich auf kein einfaches zurückführen, bringt also auf die Vermuthung, dass entweder die betreffende Analyse nicht richtig sey, oder dass die Thonerde in diesem Mineral ganz oder theilweise die Rolle einer Säure ($3Al_2O_3$ isomorph mit $2SiO_3$) spiele. Ersteres ist nicht wohl anzunehmen, da die angegebene Zusammensetzung des Diphanit das Resultat dreier mit Sorgfalt ausgeführter Analysen ist. Die ganze Menge der Thonerde kann ferner nicht als elektronegativer Bestandtheil auftreten, da sonst ein bedeutender Mangel an Basen stattfinden würde; dass aber ein Theil derselben als solcher auftritt, wird um so wahrscheinlicher, als das Mineral nur wenig Kieselerde enthält. Welche Quantität Thonerde soll aber als Säure und welche als Base angenommen werden? Darüber giebt uns die Zusammensetzung des Margarit einen Wink. In letzterem ist das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : Al_2O_3 = 19,21 : 18,94$, also sehr nahe $= 1 : 1$. Bringen wir daher das betreffende Sauerstoff-Verhältniss des Diphanit auf dieselbe Proportion. Dies geschieht, indem wir $3 \times 0,512 = 1,536$ vom Sauerstoff der Thonerde abziehen und $2 \times 0,512 = 1,024$ zum Sauerstoff der Kieselerde hinzulegen. Es wird alsdann $[SiO_3] : Al_2O_3 = 18,694 : 18,694$; und folglich:



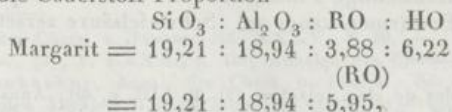
Betrachtet man nun das Wasser im Diphanit als basisches, setzt also $3HO$ isomorph mit RO , so ergiebt sich



Diesem Sauerstoff-Verhältniss entspricht ein Atomen-Verhältniss von $1 : 1 : 1$, welches zu der einfachen Formel



führt. Dass dem Margarit eine gleiche Formel zukomme, ist sehr wahrscheinlich. Der bedeutende Verlust, welchen Du Menil's Analyse ergeben hat, dürfte größtentheils in Wasser bestehen, da der Margarit, gleich vielen ähnlichen Mineralien, sein Wasser erst bei einer sehr starken und lange fortgesetzten Glühbitze vollständig entweichen lässt. Nimmt man an, dass der Margarit circa 7 Proc. Wasser enthält (wobei sich immer noch ein Verlust der Analyse von 1,04 Proc. ergeben würde), so erhält man die Sauerstoff-Proportion



also ebenfalls annähernd $3 : 3 : 1$, wie beim Diphanit. — Der Diphanit (von $\delta\iota$ und $\varphi\alpha\lambda\upsilon\omega$, auf die Eigenschaft hindeutend, dass er in verschie-

dener Richtung ein verschiedenes Ansehen hat) krystallisirt in hexagonalen Prismen, mit ausgezeichnet vollkommenen Blätterdurchgängen parallel der Basis, wie alle Glimmerarten. Die Prismen, von der Seite angesehen, haben bläuliche Farbe, Glasglanz und sind durchsichtig; auf die vollkommene Spaltungsfläche aber gesehen, ist das Mineral weiß, perlmutterglänzend und undurchsichtig, wenn man nicht sehr dünne Blättchen desselben vor sich hat. Häufiger als in solchen Krystallen kommt der Diphanit in weißen glimmerartigen Tafeln und Schuppen vor, in welcher Form er von dem Margarit nicht zu unterscheiden ist. Beide Mineralien haben ein specif. Gew. von nahe 3,05 und stimmen auch in ihren andern wesentlichen Kennzeichen mit einander überein. Der Diphanit findet sich in den bekanntesten Smaragdgruben des Ural, woselbst er mit Cymophan, Smaragd und Phenakit auf einem braunen Glimmerschiefer sitzt. Die Fundstätte des Margarit ist Sterzing in Tyrol.

Th. S.

Margaron ¹⁾. Das Aceton der Margarinsäure, von Bussy 1833 entdeckt. Formel: $C_{33}H_{33}O$.

Diese Verbindung ward von Bussy aus margarinsaurem Kalk dargestellt, von Redtenbacher aus Talgsäure. Varrentrapp hat für das aus margarinsaurem Kalk erhaltene Margaron die richtige Zusammensetzung ermittelt. Um diesen Körper darzustellen, destillirt man Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ Aetzkalk, bis die Destillationsproducte sehr gefärbt erscheinen. Das Destillat wird mit Kalilauge gekocht, um die freie Säure auszuziehen, und der Rückstand in Aether gelöst und krystallisirt, um den flüssigen Kohlenwasserstoff in Lösung zu bekommen. Die erhaltenen Krystalle werden wiederholt aus Aether krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen; Alkohol ist hier nicht so gut anwendbar, da der flüssige Kohlenwasserstoff sich nicht so leicht darin löst als in Aether. (Varrentrapp.)

Man erhält das Margaron auch aus Talgsäure, wenn man diese für sich destillirt, und das Destillirte auf gleiche Weise zuerst mit Lauge und dann mit Aether behandelt.

Das Margaron ist weiß und krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die sich leicht zerreiben lassen, dabei aber stark elektrisch werden. Es schmilzt bei 77° , auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich ohne Rückstand; in einer Retorte destillirt, zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle. Es löst sich beim Sieden in 50 Theilen starkem wasserhaltigen Weingeist, 100 Thle. absoluter Weingeist lösen 15 Thle. Margaron; Aether löst in der Wärme fast $\frac{1}{4}$ seines Gewichts; beim Erkalten krystallisirt der größte Theil aus der Lösung. Wie Aether verhalten sich Essigäther und Terpentinöl.

Das Margaron verhält sich vollkommen indifferent, selbst gegen siedende kaustische Lauge.

Das geschmolzene Margaron wird durch Chlorgas zersetzt, und in eine farblose durchsichtige Flüssigkeit verwandelt. Salpetersäure greift es selbst beim Erwärmen kaum an. Schwefelsäure zersetzt es beim Er-

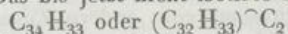
¹⁾ Bussy, Annales de chim. et phys. [2], T. LIII, p. 401; Annal. der Chem. und Pharm., Bd. IX, S. 263. Redtenbacher, Annalen der Chem. und Pharm., Bd. XXXV, S. 57. Varrentrapp, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXXV, S. 80.

wärmen vollständig, die Masse wird schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure.

Die Bildung von Margaron ist die Ursache, dass das Destillat der Talgsäure, Margaron haltende Margarinsäure, fast denselben Schmelzpunkt zeigt, wie die unveränderte Talgsäure, was schon Chevreul bemerkte.

Ein dem Margaron ähnlicher Körper wird durch Destillation von Talgsäure mit Kalk erhalten (vergl. Margaryloxyd). *Fe.*

Margaryl. Das bis jetzt nicht isolirte Radical:



welches in der Margarinsäure und Talgsäure, wahrscheinlich auch im Margaryloxyd und in der Uebermargarinsäure enthalten ist. Wird dieses Radical mit M bezeichnet, so ist

MO das Margaryloxyd,

M₂O₅ die Talgsäure oder Untermargarylsäure,

MO₃ die Margarin- oder Margarylsäure,

MO₄ die Uebermargarylsäure (s. Margarinsäure, Verwandlungen durch Bleihyperoxyd). *Fe.*

Margarylen, Margarylwasserstoff¹⁾. Die Wasserstoffverbindung des Margaryls. C₃₂H₃₄ oder C₃₂H₃₃.H.

Vielleicht ist dies der von Redtenbacher untersuchte flüssige Kohlenwasserstoff, der sich bei der trockenen Destillation von Margarinsäure oder Talgsäure hauptsächlich zuletzt bildet, daher auch der durch Destillation dargestellten Margarinsäure so wie dem Margaron stets beigemischt ist. Man erhält diesen Kohlenwasserstoff neben Margaron, wenn man die trockene Natron- oder besser Kalkseife, welche mit vorher destillirter Margarinsäure dargestellt ist, mit Aether auszieht; ein Theil des Margarons scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Erkalten ab; durch Verdampfen der ätherischen Mutterlauge erhält man, wenn nur wenig Margaron mehr vorhanden ist, eine flüssig bleibende Lösung desselben im Kohlenwasserstoff. Durch fractionirte Destillation dieser Flüssigkeit bekommt man in den ersten Theilen des Destillats den Kohlenwasserstoff ziemlich rein (Redtenbacher). Die weiteren Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs sind nicht bekannt, es ist deshalb nicht erwiesen, ob derselbe wirklich das angegebene Aequivalentgewicht hat, oder ob es ein anderer polymerer Kohlenwasserstoff ist.

Fe.

Margaryloxyd²⁾, Stearon (Bussy). Margaron zum Theil. Von Bussy und später von Redtenbacher durch Destillation von Talgsäure mit Aetzkalk dargestellt.

Für die Zusammensetzung sind gefunden in 100³⁾:

	Bussy.	Redtenbacher.
Kohlenstoff . . .	83,2	82,6
Wasserstoff . . .	13,7	13,8
Sauerstoff . . .	3,1	3,6

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXXV, S. 59. — ²⁾ Bussy, Annales de chim. et phys., [2], T. LXXX, p. 410; Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. IX, S. 269. Redtenbacher, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXXV, S. 58. —

³⁾ In den folgenden Angaben sind die Resultate der Analyse auf C = 75 und H = 12,5 ungerechnet, wodurch die Zahlen ein anderes Verhältniss geben, als in den Original-Abhandlungen.

Daraus lassen sich zwei Formeln berechnen:

C ₃₄	83,2	C ₃₃	82,6
H ₃₃	13,4	H ₃₃	13,5
O	3,4	O	3,9

Es ist schwierig zu entscheiden, welche Formel die richtige sey, da keine Verbindung des Körpers hervorgebracht und auch das specif. Gewicht des Dampfes nicht bestimmt werden konnte. Der grössere Kohlenstoffgehalt in der Analyse von Bussy liefse sich als von beigemengtem Kohlenwasserstoff herrührend denken; denn dass für das eigentliche Margaron constant eine andere Zusammensetzung gefunden ist, als für das Product der Destillation von Talgsäure mit Kalk, zeigen folgende Analysen des eigentlichen Margarons:

Zusammensetzung in 100:

	Bussy ¹⁾ .	Varrentrapp.	Redtenbacher ²⁾ .
Kohlenstoff . .	82,2	81,2 bis 81,9	82,2
Wasserstoff . .	13,5	13,6 „ 13,8	13,8
Sauerstoff . .	4,3	5,2 „ 4,3	4,0

Man erhält das Margaryloxyd, wenn man Talgsäure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Aetzkalk gemengt destillirt, das Destillat zuerst mit Kalilauge auskocht, und den Rückstand durch wiederholte Krystallisationen aus Aether reinigt. Das so gereinigte Margaryloxyd ist ein weisser perlmutterglänzender Körper, der vollkommen alle Eigenschaften des Margarons hat, nur einen höheren Gehalt an Kohlenstoff und einen höheren Schmelzpunkt zeigt, er schmilzt bei 86° (Bussy) oder 82° (Redtenbacher), und dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht, wenn der Körper wiederholt aus Aether krystallisirt wird. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, über die Identität oder Verschiedenheit des Margarons und Margaryloxyds definitiv zu entscheiden. *Fe.*

Margarylsäure syn. mit Margarinsäure.

Margarylwasserstoff syn. mit Margarylen.

Marienbad ist gleichbedeutend mit Wasserbad, s. Bad.

Marienglas s. Gyps.

Marineleim s. Kitte. Bd. IV, S. 363.

Marinemetall ist eine Legirung genannt, welche Wetterstedt im Jahre 1833 zum Beschlagen der Seeschiffe anstatt des Kupfers empfahl. Diese Legirung, welche, nach Jordan's Analyse, aus 94,4 Proc. Blei, 4,3 Proc. Antimon und 1,3 Quecksilber besteht, besitzt ein specif. Gewicht = 11,1 und eine bedeutende Geschmeidigkeit, ist aber härter als Blei. Sie soll das Wasser nicht zersetzen, auch von Salzsäure nicht angegriffen werden, und dabei nur halb so theuer seyn als Kupfer. Ob sie sich in der Praxis bewährt hat, ist nicht weiter bekannt geworden. *H. K.*

¹⁾ In der unter 1 angeführten Abhandlung ist angegeben, dass Bussy im Mittel 1,507 Kohlenstoff und 0,608 Wasser (aus 100) erhalten habe; diese Zahlen müssen aber verdoppelt werden, um, wie Bussy nach den alten Atomzahlen angiebt, 83,3 C und 13,5 H zu geben. — ²⁾ Durch wiederholte Krystallisation mit Aether war der Kohlenstoffgehalt von 82,5 auf 82,2 gefallen.

Mariotte'sches Gesetz. Man bezeichnet mit diesem Namen den Erfahrungssatz, dass die Volumina, welche das nämliche Gewicht eines Gases bei gleicher Temperatur, aber unter verschiedenen Druckkräften, einnimmt, sich umgekehrt verhalten, wie die Druckkräfte. — Als Boyle damit beschäftigt war, nachzuweisen, dass die Spannkraft der Luft in der That im Stande sey, eine Quecksilbersäule von der Höhe des Barometerstandes zu tragen, bemerkte einer seiner Schüler, Townley, dass die Räume der eingepressten Luft sich umgekehrt wie die Höhenunterschiede der beiden Quecksilberniveaus in der angewendeten heberförmigen Glasröhre verhielten. Nach vielfältiger genauerer Prüfung machte Boyle diesen Satz im Jahre 1660 bekannt. — Sechszehn Jahre später hat Mariotte, nachdem er eine Reihe ähnlicher Versuche angestellt hatte, den nämlichen Satz bekannt gemacht, der dann auch seitdem, aufser in England, allgemein nach ihm benannt worden ist.

Ist bei einem Druck P , das Volum eines gewissen Gasgewichtes gleich V , seine Dichte $= D$, bei einem andern Druck P' , das Volum V' , die Dichte D' , so ist nach dem Mariotte'schen Satze:

$$V \cdot P = V' \cdot P' \text{ oder } D \cdot P' = D' \cdot P,$$

woraus V' oder D' gefunden werden können, wenn V , P und P' oder D , P und P' bekannt sind.

Dämpfe folgen nur dann dem Mariotte'schen Gesetz, wenn sich mit ihnen in dem nämlichen Raume Nichts von der Flüssigkeit befindet, woraus sie entstanden sind (vergl. Art. Dampf). Doch findet man bei Dämpfen und Gasen schon in der Nähe des Punktes, bei welchem sie die tropfbarflüssige Aggregatform anzunehmen beginnen, eine raschere Zunahme der Dichte, als dem angewendeten Drucke entspricht (vergl. Art. Gase). — Da die Kräfte, welche den Uebergang der Gase in die tropfbarflüssige Form bedingen, nicht plötzlich auftreten, da vielmehr die Gase sich stetig dem Zustande nähern, bei welchem die Verdichtung eintritt, so hätte man schon hieraus schliessen dürfen, dass das Mariotte'sche Gesetz in mathematischer Schärfe unter keinen Umständen gültig ist. — Regnault hat die Abweichungen neuerdings auch bei denjenigen Gasen experimentell nachgewiesen, welche bis jetzt noch durch keine Erniedrigung der Temperatur und durch keine Erhöhung des Druckes in die tropfbarflüssige Form übergeführt werden konnten. Während Arago und Dulong im Jahre 1830 eine Bestätigung des Mariotte'schen Satzes für die atmosphärische Luft bis zum Drucke von 27 Atmosphären gefunden zu haben glaubten, haben die unter günstigeren Umständen angestellten Untersuchungen Regnault's schon bei 20facher Verdichtung eine merkliche Abweichung ergeben. — Regnault hat übrigens an die Stelle des Mariotte'schen Ausdrucks

$\frac{VP}{V'P'} = 1$ noch keinen andern allgemein gültigen Ausdruck zu setzen vermocht, sondern vorerst nur Interpolationsformeln berechnet von der Form:

$$\frac{r}{m} = 1 + A(m-1) + B(m-1)^2,$$

worin m das Verdichtungsverhältniss, r das Verhältniss der Druckkräfte bedeuten, A und B aber constante Coefficienten sind, deren logarithmenförmige Gasarten hier folgen:

	Atmosph. Luft.		Stickstoffgas.		Kohlensäure.		Wasserstoffgas.	
	Zeichen.	Logarithmen.	Zeichen.	Logarithmen.	Zeichen.	Logarithmen.	Zeichen.	Logarithmen.
A	—	3,0435120	—	4,8389375	—	3,9310399	+	4,7381736
B	+	5,2873751	+	6,8476020	—	6,8624721	+	6,9250787

Nach diesen Formeln entsprechen dem Verdichtungsverhältniss m die bestehenden Druckkräfte:

m	Atmosph. Luft.	Stickstoffgas.	Kohlensäure.	Wasserstoffgas.
1	1,000000	1,000000	1,00000	1,000000
2	1,997828	1,998634	1,98292	2,001110
3	2,993601	2,995944	2,94873	3,003384
4	3,987432	3,991972	3,89736	4,006856
5	4,979440	4,968760	4,82880	5,011615
6	5,969748	5,980350	5,74296	6,017676
7	6,958455	6,972791	6,63985	7,025102
8	7,945696	7,964112	7,51936	8,033944
9	8,931573	8,954361	8,38152	9,044244
10	9,916220	9,943590	9,22620	10,056070
11	10,899724	10,931833	10,05345	11,069454
12	11,882232	11,919120	10,86324	12,084456
13	12,863838	12,905516	11,65541	13,101144
14	13,844670	13,891052	12,43018	14,119504
15	14,824845	14,875770	13,18695	15,139650
16	15,804480	15,859712	13,92608	16,161632
17	16,783675	16,942920	14,64771	17,185470
18	17,762562	17,825436	15,35148	18,211230
19	18,741258	18,807321	16,03733	19,238963
20	19,719880	19,788580	16,70540	20,268720

Eine vorerst unerklärbare Anomalie bietet der Wasserstoff dar, indem bei ihm die Spannkraft in stärkerem Verhältniss zunimmt, als die Dichte. Z.

Markasit. Veralteter Name für Schwefelkies (Eisenkies). Neuerlich hat Breithaupt diesen Namen wieder aufgenommen, indem er mit der Benennung »Markasite« eine zahlreiche Gruppe von Kiesen belegt, welche bei metallisch gelber, weißer oder lichtgrauer Farbe, tesseral mit hexaëdrischer Primärform krystallisiren und eine Härte zwischen Apatit und Topas besitzen. Es gehören dazu Schwefelkies, Speiskobalt, Nickelglanz u. s. w. Th. S.

Markfaserstoff syn. mit Medullin, s. Pflanzenfaser.

Marmalith s. Serpentin.

Marmatit. So hat Boussingault eine schwarze Blende von Marmato bei Popayan genannt, welche nach seiner Analyse besteht aus: 77,5 Einfach-Schwefelzink und 22,5 Einfach-Schwefeleisen, sehr nahe entsprechend einer Zusammensetzung von: $3\text{ZnS} + \text{FeS}$, welche erfordert 77,1 Schwefelzink und 22,9 Schwefeleisen, oder 33,76 Schwefel, 51,47 Zink und 14,77 Eisen. In der Umgegend von Christiania findet sich eine braunschwarze Blende von strahlig krystallinischem Gefüge, welche zusammengesetzt ist aus: 33,73 Schwefel, 53,17 Zink, 11,79 Eisen und 0,74 Mangan, von dem Marmatit also nicht bedeutend abweicht ¹⁾.

Th. S.

Marmor (von *μαρμαρίζειν*, glänzen, schimmern) heißen alle Kalksteine mit deutlich hervortretendem krystallinisch körnigem Gefüge. Eine scharfe Gränze zwischen Marmor und gemeinem Kalkstein lässt sich nicht ziehen, weil auch letzterer gewöhnlich mehr oder weniger krystallinisch ist, nur weit feinkörniger und daher weniger deutlich. Der Marmor findet sich von sehr verschiedener Farbe, zuweilen mit geaderten, gefleckten, wolkigen und breccienartigen Zeichnungen. Seine Anwendung zu Werken der Bildhauerkunst und Architektur ist bekannt. Zu ersteren eignet sich besonders der rein weiße Marmor, wie er sich zu Carara im Modenesischen, auf der Insel Paros, am Pentelikon und Hymettus bei Athen, zu Schlanders in Tyrol und an einigen anderen Orten findet. Man sehe ferner den Artikel Kalkstein.

Th. S.

Marsh'scher Apparat s. Arsenik, Entdeckung desselben, im Supplement.

Martit — von Mars (Eisen) — nennt Breithaupt ²⁾ ein in der Form eines regulären Octäeders krystallisirtes Eisenoxyd, welches an mehreren Orten Brasiliens, zu Pfisch in Tyrol und zu Berggiefshübel in Sachsen vorkommt. Die Krystalle desselben finden sich in Talkschiefer, Chloritschiefer und Thonschiefer eingewachsen. v. Kobbell ³⁾, welcher zuerst darthat, dass der Martit wirklich aus reinem Eisenoxyd besteht, neigt sich der Ansicht zu, dass das Eisenoxyd in diesem Minerale in einer zweiten Krystallform auftritt, also dimorph erscheint. Die gewöhnliche Krystallform des Eisenoxyds (Eisenglanzes) ist bekanntlich rhomboëdrisch. Haidinger, Blum und einige andere Mineralogen betrachten den Martit dagegen als eine Pseudomorphose nach Magneteisen, durch höhere Oxydation des letzteren entstanden. Th. S.

Marumcamphor ist ein Stearopten, welches von Bley durch Destillation des Katzengamanders (*Teucrium Marum*) mit Wasser dargestellt wurde. Es bildet farblose Blättchen von aromatischem Geruch, welche schwerer sind als Wasser und sich in Alkohol, Aether und warmem Wasser auflösen. Wp.

Mascagnin, so genannt nach seinem Entdecker Mascagni, ist natürlich vorkommendes schwefelsaures Ammoniak. Eine genauere Analyse desselben ist bisher nicht angestellt worden; da es aber in seiner

¹⁾ Th. Scheerer, Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXV, S. 300. — ²⁾ Charakteristik, S. 233. — ³⁾ Schweigg. Journ., Bd. LXII, S. 196.

Krystallform mit dem künstlich dargestellten schwefelsauren Ammoniak, $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$, übereinstimmt, so dürfte wohl kein erheblicher Zweifel hinsichtlich seiner quantitativen Zusammensetzung stattfinden. Der Mascagnin kommt als vulkanisches Erzeugniss am Vesuv und Aetna vor. Th. S.

Masopin, von $\mu\alpha\sigma\acute{\alpha}\sigma\theta\alpha$, kauen, und $\acute{\omicron}\pi\acute{\omicron}\varsigma$, Baumsaft, ist der Name eines harzartigen Körpers, welchen Genth aus einem mexikanischen Kaumittel dargestellt hat. Zusammensetzung: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}$.

Dieses letztere soll von einem Baume abstammen, der in Mexico häufig ist und Dschilte genannt wird. Es bildet derbe Massen, worin sich viele Blasenräume befinden, hat ein mattes Ansehen und wird beim Schneiden glänzend. Zwischen den Fingern erweicht es, hat beim Kauen fast gar keinen Geschmack, dagegen riecht es deutlich nach faulem Käse.

Genth's Verfahren zur Darstellung des Masopins ist folgendes¹⁾: Der trokene Baumsaft wird zerkleinert und mit Wasser ausgekocht, Dieses färbt sich etwas und nimmt eine schwach saure Reaction an. Der Käsegeruch verliert sich bei dem Kochen ziemlich. Der Rückstand, welcher nun weich und fadenziehend ist, wird mit absolutem Alkohol digerirt. Beim Erkalten desselben scheidet sich das Masopin in krystallinischen Flocken aus, von denen man durch Zusatz von Wasser noch mehr erhält. Das in Alkohol Unlösliche ist Kautschuck.

So dargestellt ist das Masopin ein schneeweisser, pulveriger, leichter Körper, der zwischen den Fingern leicht klebrig wird, weder Geruch noch Geschmack hat, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich ist.

Aus der Auflösung in Aether krystallisirt es in weissen, seidenglänzenden Nadeln oder häufig in büschelförmig gruppirten Säulchen. Die Krystalle schmelzen bei $+155^\circ$, verbreiten dabei einen angenehmen Geruch und erstarren nachher zu einer glasigen, spröden, weingelben Masse von muschligem Bruch, welche schon bei 69° — 70° wieder schmilzt.

Bei der trockenen Destillation giebt das Masopin eine braune, dickflüssige, ölartige Masse, welche sauer reagirt. Wird die Säure durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser entfernt und das Oel darnach über Kalkhydrat rectificirt, so besitzt es eine weingelbe Farbe; ist dünnflüssig und riecht angenehm nach Ingwer; es enthält 88,02 Proc. Kohlenstoff und 11,49 Wasserstoff.

Die an das Ammoniak gebundene Säure scheidet sich nach Zusatz von Salzsäure in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Krystallen aus. Sie lässt sich noch weiter dadurch reinigen, dass man sie an Kalk bindet und darauf mit Salzsäure wieder fällt. Sie giebt ein blendend weisses, in Wasser unlösliches Silbersalz, welches beim Verbrennen nach Zimmt riecht und 45,49 Proc. Silberoxyd enthält. In Salpetersäure löst sich der Masopin nach und nach ganz auf und hinterlässt beim Abdampfen eine zähe, geschmolzenem Zucker ähnliche Masse, welche in Wasser, in Ammoniak und Kali leicht löslich ist und, an letztere gebunden, mit den meisten Metallsalzen flockige, schmutzig gelbe Niederschläge giebt. Das Silbersalz, dessen Stickstoffgehalt aus Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte, entsprach der Formel: $\text{Ag O} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_4(\text{N} + \text{O}) \cdot x$. Wp.

Massicot syn. mit Bleioxyd, nicht geschmolzenes, s. Bd. I, S. 823.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. XLVI, S. 124.

Massoy Camphor und -Oel. Bonastre¹⁾ hat eine Rinde, welche Sassafras ähnlich riecht, etwa wie Cassiarinde aussieht, indischen Ursprungs aus Neu Guinea ist und Massoy- oder Mazoi-Rinde genannt wird, qualitativ untersucht. Sie soll von *Laurus Burmanni* (Nees) abstammen und enthält eine camphorähnliche Substanz, die aber schwerer als Wasser ist, von Alkohol, Aether und Essigsäure gelöst und durch Salpetersäure gelbgefärbt wird. Außerdem finden sich darin zwei ätherische Oele, von denen das eine bei -10° breiartig wird, schwerer als Wasser ist, scharf schmeckt und durch Salpetersäure hochroth gefärbt wird, das andere ist leichter flüchtig, von kräftigerem sassafrasähnlichem Geruch, von scharfem stechenden Geschmack, leichter als Wasser, in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich. Salpetersäure färbt es kirschroth.

V.

Masticin: $C_{40}H_{31}O_2$. Nach Johnston besteht der Mastix aus zwei Harzen, von denen das eine in Alkohol leicht löslich ist und doppelt so viel Sauerstoff als das in Alkohol schwerlösliche, Masticin genannte Harz enthält. Es ist weiß, bei gewöhnlicher Temperatur weich und beträgt $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Mastix. Bei längerem Trocknen und Schmelzen wird er durchsichtig, gelblich und zerreiblich und soll sich dann leichter in Alkohol auflösen.

V.

Mastic-Cäment, s. Bd. II, S. 10, u. Bd. IV, S. 360.

Mastix. Dieses Harz wird auf den Inseln des Archipelagus, besonders auf Chios, durch Einschnitte in die Rinde des Stammes und der Aeste von *Pistacia Leutiscus* gewonnen. Es bildet kleine durchsichtige, runde Körner von schwachem angenehmen Geruch, der deutlich hervortritt, wenn man es auf glühende Kohlen wirft. Es erweicht beim Kauen zwischen den Zähnen und dient den orientalischen Frauen dazu, das Zahnfleisch zu stärken. Sein spec. Gew. ist = 1,074. Nach Schröter lässt sich seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ ausdrücken.

Wässriger Weingeist löst den größeren Theil des Harzes leicht auf, welcher, nach Johnston, die Zusammensetzung $C_{40}H_{31}O_4$ hat, und Masticin bleibt zurück.

Das leicht lösliche Harz wird durch Einleiten von Chlor als zähe Masse aus seiner Lösung gefällt. Im trockenen Zustande längere Zeit auf 145° erhitzt, soll es in zwei Harze zerfallen, von denen das eine 3, das andere 5 Aeq. Sauerstoff enthält.

V.

Materia perlata (von *perferre*, vollenden) ist der ältere alchemistische Name des Antimonsäurehydrats (vergl. d. Art.). Zu ihrer Darstellung wurde Schwefelantimon mit überschüssigem Salpeter verpufft, die verpuffte Masse mit Wasser ausgelaugt und zu der wässrigen Auflösung Salpetersäure hinzugesetzt, wodurch sich die *Materia perlata* als weißer Niederschlag abschied.

Wp.

Maticin²⁾, ein aus den Blättern der Matico-Pflanze abgeschiedener Bitterstoff von unbekannter Zusammensetzung. Die Blätter dieser

¹⁾ Journ. de Pharm., 1829, Bd. XV, S. 200—209, und Fromsd. n. J. Bd. XX, 1. S. 295—304. — ²⁾ Hodges, Phil. Magaz. Vol. XXV, pag. 202.

in Peru wachsenden Pflanze, daselbst durch ihre Heilkraft und besonders durch ihr blutstillendes Vermögen bekannt, haben einen stark aromatischen, schwach adstringirenden Geschmack. Beim Kochen mit Wasser entweicht eine nicht unbeträchtliche Menge eines schweren ätherischen Oeles von grünlicher Farbe und stark camphorartigem Geruch, und in dem Decoct befindet sich die Maticin genannte bittere Substanz, gemengt mit verschiedenen anderen Stoffen, von denen sie zum Theil durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd getrennt wird. Das Maticin bleibt dabei in Lösung, und ist daraus durch Abdampfen zur Syrupsconsistenz, Auflösung in Alkohol, und abermaliges Abdampfen als gelbbraune extractartige Materie von unangenehmem Geruch und äußerst bitterem Geschmack erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird nicht durch Platinchlorid, aber durch Kali und Ammoniak mit gelber Farbe gefällt. H. K.

Mauersalpeter s. Aphronitrum.

Maulbeerholzsäure ist der Name einer von Klapproth für eigenthümlich gehaltenen Säure, welche derselbe, an Kalk gebunden, in einer zu Palermo an den Stämmen des Maulbeerbaums gesammelten Ausschwitzung fand. Landerer hat dieselbe Säure, gleichfalls in Verbindung mit Kalk, in den sogenannten *Lacrymae mori* gefunden, die ein Exsudat der Maulbeerstämme sind. Sie bestehen aus einer äußerlich dem Mastix ähnlichen, aber geschmacklosen, zwischen den Zähnen knirschenden Substanz, die sich in 100 Thln. Wasser auflöst. Die Lösung ist neutral und schmeckt salzig bitter; sie enthält Kalk. Mit salzsaurem Baryt entsteht darin ein Niederschlag. Zersetzt man diesen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab, so schiefsen aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit prismatische, zum Theil auch blättrige, seidenglänzende Krystalle an, welche sauer schmecken und sich in 50 Thln. Wasser auflösen. Diese Krystalle schmelzen schon in gelinder Wärme, werden braun und verflüchtigen sich zuletzt mit Zurücklassung von etwas Kohle unter Verbreitung heftig zum Husten reizender Dämpfe. In einem Glaskolben erhitzt, sublimiren die Krystalle in seidenglänzenden, durchsichtigen Nadeln, die aber jetzt einen andern Geschmack besitzen und schon in 10—12 Thln. Wasser löslich sind. Die wässrige Auflösung der nicht sublimirten Krystalle giebt mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei einen weissen, mit Eisenchlorid einen grünlich gelben Niederschlag; Goldchlorid wird davon unter Gasentwicklung reducirt. Mit Kali und Natron giebt die Säure zerfließliche Salze von bitter salzigem Geschmack. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie verkohlt, von concentrirter Salpetersäure, wie es scheint, in Oxalsäure verwandelt. Wp.

Maulbeersteine s. Concretionen. Bd. II, S. 339.

Meccabalsam s. Balsam de Mecca.

Mechloinsäure }
 Mechlorsäure } s. Meconin.

Meconin, Meconinharz, Meconinsalpetersäure ff.
 s. Meconin, Meconinharz, Meconinsalpetersäure etc.

Meconium oder Kindspech nennt man eine im Darmcanale des Fötus befindliche Materie, welche bald nach der Geburt entleert wird und nichts Anderes ist, als die Galle des Fötus, welche sich allmählig in die Gedärme ergossen und dort eine gewisse Veränderung erlitten hat.

Das Meconium stellt eine pechartige Substanz dar von dunkelbraun grüner Farbe. Es hat die Consistenz von Honig. Nur zuweilen besitzt es einen übeln Geruch, meistens riecht es schwach, nicht unangenehm; der Geschmack ist fade, schwach süßlich. Leinenzeug wird davon anhaltend gelb gefärbt. In Wasser quillt es zu einer voluminösen Masse auf, in welcher man mit dem Mikroskop eine Menge Epitheliumzellen und runde Körperchen entdeckt, welche letztere wahrscheinlich entfärbte Blutkörperchen sind. Außerdem zeigen sich viele rhombische Tafeln von Cholesterin eingemengt. Nach Simon enthält das ausgetrocknete Meconium

Cholesterin	16,00
Extractivstoff und Gallenharz	10,400
Käsestoff	34,00
Pikromel	6,00
Gallengrün	4,00
Zellen, Schleim und vielleicht Eiweiß .	26,00

Das Cholesterin wird von Aether ausgezogen, der Extractivstoff und das Gallenharz von Alkohol. Wässriger Alkohol nimmt den Käsestoff nebst Pikromel auf; der grüne Gallenfarbstoff wird von Alkohol aufgenommen, der mit Schwefelsäure angesäuert ist.

Nach John Davy enthält das Meconium

Wasser	72,7
Schleim und Epitheliumzellen	23,6
Cholesterin und Margarin .	7,0
Gallenfarbstoffe und Olein .	3,0

Beim Verbrennen liefert es eine Asche, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd und Magnesia mit Spuren von phosphorsaurem Kalk und Chlornatrium besteht. Nach Payen enthält sie Kochsalz, Kohlensaures Alkali und phosphorsauren Kalk. Wp.

Meconsäure s. Mekonsäure.

Medullin s. Pflanzenfaser.

Meerrettigöl. Syn.: Schwefelcyan-Allyl. Zusammensetzung = $C_8H_5NS_2$. Identisch mit dem ätherischen Senföl¹⁾.

Man erhält es durch Destillation der frischen Meerrettigwurzel mit Wasser in gläsernen Apparaten. Metallene Geräte wirken zersetzend auf das Oel ein. Da es sehr flüchtig ist, so nimmt man als Vorlagen am besten gut abgekühlte Woulf'sche Flaschen. Das bei der ersten Destillation mit übergangene Wasser wird bei den folgenden wieder benutzt. Von 100 Pfd. Meerrettig soll man, nach Hubatka, nur 5—7 Drachmen rohes Oel erhalten. Es wird mit 4 Thln. Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. Darnach ist es wasserklar oder schwach gelblich, mit der Zeit wird es etwas dunkler. Der Geruch

¹⁾ Hubatka, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XLVII, S. 153—157. — Winckler, Jahrb. f. prakt. Pharm., Bd. XVII, S. 89—102.

ist eben so durchdringend und die Augen zum Thränen reizend, wie der des Senföls; auf der Haut zieht es schnell Blasen. In Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Specif. Gew. = 1,01. Bei längerer Aufbewahrung soll es sich gänzlich in nadelförmige, silberglänzende Krystalle verwandeln, welche noch den eigenthümlichen reizenden Geruch und Geschmack haben. Sie schmelzen in gelinder Wärme, riechen dabei erst nach Meerrettig, dann nach Pfeffermünze, zuletzt nach Camphor, und verflüchtigen sich endlich ohne Rückstand. In Alkohol sind sie schwer löslich.

Von Chlor wird das Meerrettigöl zersetzt. Es bildet sich dabei Salzsäure, Chlorschwefel und eine dunkle, bei $+ 100^{\circ}$ schmelzende Masse, welche von Alkohol mit Hinterlassung eines zähen, nach geschmolzenem Schwefel riechenden Körpers aufgelöst wird. Concentrirte Salpetersäure reagirt heftig auf das Oel; dabei wird Stickstoffoxyd entwickelt und ein schwefelgelbes Harz abgeschieden; bei gemäßigter Einwirkung wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sich mit dem Oele unter Bildung von schwefliger Säure. Durch Digestion mit Bleioxydhydrat kann man das Meerrettigöl entschwefeln. Die über dem gebildeten Schwefelblei stehende Flüssigkeit ist dem Sinapolin ähnlich (vergl. d. Art.). Ammoniak verbindet sich mit dem Oele zu einem krystallinischen Körper von der Zusammensetzung: $C_8H_8N_2S_2$. Er ist weiß, geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt in der Wärme und löst sich in Alkohol, Aether und Wasser auf. Behandelt man diese Verbindung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxydhydrat, so verwandeln sich diese in Schwefelmetalle und die Flüssigkeit enthält Sinnamin (vergl. d. Art.).

Ob das Meerrettigöl in der Wurzel fertig gebildet sey oder nicht, ist noch unentschieden. Die frische unverletzte Wurzel hat keinen Geruch. Letzterer entwickelt sich erst beim Zerreiben, wobei wahrscheinlich diejenigen Stoffe mit einander in Berührung kommen, aus denen sich das ätherische Oel bildet.

Winckler digerirte Meerrettigwurzel mit Alkohol im Wasserbade. Der sich dabei verflüchtigende Alkohol war nicht scharf und enthielt kein ätherisches Oel, da er sich nicht mit Wasser trübte. Nachdem aller Weingeist übergegangen war, schied sich eine schmutzig grüne Fettmasse ab, die entfernt wurde. Die übrige wässerige Flüssigkeit gab dann beim Abdampfen einen braungelben Rückstand, wovon sich in Alkohol von 80 Proc. ein Theil mit Hinterlassung von Zucker auflöste. Diese Auflösung entwickelte nach nochmaligem Abdampfen mit Myrosin aus Senf scharfes Meerrettigöl. Wp.

Meersalz s Kochsalz. Bd. IV, S. 425.

Meerschaum (*Ecume de mer*; *sea-foam*), ein wasserhaltiges Talksilicat, welches diesen Namen in Bezug auf seine poröse Beschaffenheit, sein geringes specif. Gew. und seine weiße Farbe erhielt. Verschiedene Analytiker haben folgende Resultate bei der Zerlegung des Meerschaums erhalten.

Die sehr geringe Uebereinstimmung zwischen den Resultaten dieser Analysen hat wohl theils ihren Grund in der Anwendung unreinen Materials, theils in der unrichtigen Wasserbestimmung. Letztere bietet bei dem Meerschaume besondere Schwierigkeiten dar. Als äußerst

poröse Substanz enthält derselbe eine bedeutende Menge hygroskopisches Wasser; sucht man aber dieses durch Erwärmung auszutreiben, so entweicht gewöhnlich zugleich auch ein Theil des chemisch gebundenen. Von allen angeführten Analysen dürfte die des Levantischen Meerschaums von Lychnell die einzige seyn, an welcher diese Ausstellungen nicht zu machen sind. Lychnell trocknete den Meerschaum nicht durch Wärme, sondern über Schwefelsäure im luftleeren Raume. Halten wir uns an das von ihm ermittelte analytische Resultat, so stellt sich ein Sauerstoff-Verhältniss von $\text{SiO}_3 : \text{MgO} : \text{HO} = 31,60 : 11,12 : 10,04$ heraus, was einem Verhältnisse von 3 : 1 : 1 nahe kommt. Hiernach würde der Meerschaum die einfache Formel $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{HO}$ erhalten. Die Zusammensetzung desselben lässt sich jedoch auch auf eine andere Weise betrachten, wie später im Artikel Talk gezeigt werden wird. — Der Meerschaum wird durch Salzsäure unter Abscheidung von Kieselerde zersetzt; gegläht widersteht er der Einwirkung derselben. — Das specif. Gew. des Meerschaums wird zu 1,27—1,60 angegeben, was sich aber wohl auf seinen porösen, mit Luft erfüllten Zustand bezieht. — Die technische Anwendung des Meerschaums zu verschiedenen Schnitzarbeiten, namentlich zu Pfeifenköpfen, ist bekannt. Döbereiner¹⁾ hat vorgeschlagen, den Meerschaum, als äußerst hygroskopische Substanz, bei eudiometrischen Versuchen zur Absorption des Wassers zu benutzen.

Zu Seite 144.

	Kiesel- erde.	Talkerde.	Was- ser.	Kohlen- säure.	Thon- erde.	Eisen- oxyd.
1) M. aus d. Levante, n. Klapproth	50,50	{ 17,25 0,50 CaO	25,00	5,00	—	—
2) M. v. ebendaher, n. Berthier	50,0	25,0	25,0	—	—	0,09
3) M. v. ebendaher, n. Lychnell	60,87	27,80	11,29	—	—	—
4) M. v. Cabanas, n. Berthier . .	53,8	23,8	20,0	—	1,2	—
5) M. v. Coulommiers, n. demselben	54,0	24,0	20,0	—	1,4	—
6) Gelblich rother M. v. Theben, n. v. Kobell	48,00	20,06	19,60	—	—	12,40
7) Brauner M. a. Marocco, n. D a m o u r	55,00	{ 28,00 1,01 CaO 0,25 KO	10,35	—	1,20	1,40

Th. S.

Meerwasser. Das Meerwasser hat bekanntlich einen unangenehmen bitter salzigen Geschmack, wodurch es zum Trinken untauglich wird und sich sogleich von dem sogenannten Süßwasser der Quellen und Flüsse und vom Regenwasser unterscheidet. Jener Geschmack rührt von den im Meerwasser enthaltenen Salzen her. Diese betragen etwa $3\frac{3}{5}$ bis 4 Proc. vom Gewicht des Wassers und bestehen wesentlich aus Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk, aus den doppelt kohlensauren Salzen von Talkerde, Kalkerde, Mangan- und Eisenoxydul, aus phosphorsaurem Kalk, Brommagnesium und Spuren von Jodmagnesium oder Jodnatrium. Wilson²⁾ hat im Meerwasser von der Küste von Schottland und von einigen andern Punkten auch Fluorverbindungen nachgewiesen. Das Kochsalz ist stets vorherrschend und beträgt allein gewöhnlich mehr, als die übrigen Salze zusammen genommen. Uebrigens ist das Verhältniss dieser Salze unter einander nicht immer gleich, je nach der Localität findet sich bald von dem einen,

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. XXVII, S. 157. — ²⁾ Chem. Gaz, 1849, pag. 403.

bald von dem andern etwas mehr oder es fehlt ganz, wie sich z. B., nach J. Davy, der Gehalt an kohlen-saurem Kalk hauptsächlich nur in der Nähe der Küsten zeigt. Auch hat man gefunden, dass in Binnen-meeren, wie in der Ostsee und dem schwarzen Meere, der Salzgehalt geringer ist als im Weltmeer. Ferner findet sich das Meerwasser nach den Polen zu weniger salzig, als in warmen Gegenden. Demgemäß variirt denn auch das specif. Gew. desselben zwischen 1,0285 und 1,0269. Nach Marcet enthält das Meerwasser in 1000 Theilen:

26,6 Chlornatrium, 1,232 Chlorcalcium,
4,66 schwefelsaures Natron, 5,154 Chlormagnesium.

Clemm¹⁾ hat das Nordseewasser aus der Nähe von Norderney und von der Küste von Nord- und Süd-Wales untersucht. Er fand in 1000 Theilen:

24,84 Chlornatrium, 1,35 Chlorkalium,
2,42 Chlormagnesium, 1,20 schwefelsauren Kalk
2,06 schwefelsaure Magnesia,

und unbestimmbare Mengen von kohlen-saurem Kalk, kohlen-saure Magnesia, kohlen-saurem Eisen- und Manganoxydul, phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Brom, Jod, freier Kohlensäure und organischer Substanz.

Das Wasser des todten Meeres, das ja eigentlich nur ein großer See ist, enthält, nach der Untersuchung von Marchand²⁾, in 100 Thln.:

2,894 Chlorcalcium,
10,543 Chlormagnesium,
1,398 Chlorkalium,
6,578 Chlornatrium,
0,018 Chloraluminium,
0,250 Brommagnesium,
0,088 schwefelsaurer Kalk,
0,003 Kieselsäure,

21,772.

Das specif. Gew. dieses Wassers war bei $+ 13^{\circ} = 1,1859$. Die Tiefe, aus welcher das Meerwasser geschöpft wird, hat auch Einfluss auf seinen Salzgehalt. Hierüber existiren Nachweisungen von Jackson³⁾. Nr. I. zeigt die Bestandtheile einer Probe Meerwasser, deren specif. Gew. bei $60^{\circ} \text{ F.} = 1,026$ war, geschöpft aus einer Tiefe von 100 Faden unter $63^{\circ} 18'$ südl. Breite und 55° westl. Länge; Nr. II. die einer andern Probe, deren specif. Gew. bei $60^{\circ} \text{ F.} = 1,0275$, aus einer Tiefe von 450 Faden unter $17^{\circ} 54'$ südl. Breite und $112^{\circ} 53'$ westl. Länge geschöpft. Ein Volum Wasser, das den Raum von 1000 Gran destillirten Wassers einnahm, enthielt:

	Nr. I.	Nr. II.
Feste Salze	36,00	37,90
Darin: Chlor	20,73	20,40
Schwefelsäure	1,29	2,43
Kohlensäure	1,29	0,68
Phosphorsäure	0,06	0,09
Natron und Natrium	10,12	10,76
Kalkerde	1,64	2,48
Kalkerde	0,83	1,06
Eisenoxyd	Spur.	Spur.

Levy⁴⁾ hat die Gase untersucht, welche sich zu verschiedenen Zeiten

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII., pag. 111. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47., pag. 353. ³⁾ Sillim. americ. Journ. 2 R., Vol. V., pag. 47. ⁴⁾ Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XVII p. 1.

im Meerwasser aufgelöst finden. Er fand, dass es am Tage reicher ist an Sauerstoff und an Stickstoff, als bei Nacht, dagegen umgekehrt ärmer an Kohlensäure. Die Schwankungen im Sauerstoffgehalt waren zwischen 32,5—34 Volumprocenten, im Stickstoffgehalt zwischen 48,1—53,7 und im Kohlensäuregehalt zwischen 12,0—19,4. Außerdem enthält das Meerwasser stets etwas Schwefelwasserstoff, etwa 0,25—0,75 Cubikzoll in einem Liter.

Um das Meerwasser trinkbar zu machen, kennt man bislang kein anderes Mittel als die Destillation. Man hat versucht, es durch hohe Lagen von Sand zu filtriren, aber wenn auch wirklich das zuerst Durchlaufende seinen Salzgehalt verloren hat, so bleibt das Folgende doch eben so salzig als das ursprünglich angewandte Meerwasser. Wp.

Meerzwiebelbitter, Scillitin¹⁾. Diesen Namen haben mehrere, nach verschiedenen Methoden aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) dargestellte Stoffe erhalten. Vogel's Darstellungsmethode ist folgende: Der aus frischen Meerzwiebeln ausgepresste Saft wird zum Extract abgedampft und dieser mit Alkohol angezogen. Der Auszug wird wieder abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Einen Gehalt der Auflösung an Gerbsäure entfernt man durch Bleizucker, schlägt das überflüssige Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt und dampft ab. Das Scillitin bleibt als eine farblose, spröde Masse zurück, welche einen harzähnlichen Bruch und sehr bitteren, hinterher süßlichen Geschmack hat. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich mit dem Geruch nach gebranntem Zucker. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, in Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf und unter Mitwirkung von Wärme lässt es sich auch in absolutem Alkohol auflösen.

Das so dargestellte Meerzwiebelbitter enthält, nach Tilloy, noch ziemlich viel unkrystallisirbaren Zucker, welchen man durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung desselben niederschlagen kann. Tilloy bereitet das Meerzwiebelbitter aus der trockenen Wurzel. Sie wird mit Alkohol macerirt, dieser abgegossen und großentheils destillirt, worauf man den Rückstand zur Syrupconsistenz abdampft und mit Spiritus von 0,842 vermischt. Dieser hinterlässt eine extractartige Materie, welche durch Kneten mit Spiritus von allem darin Löslichen befreit wird. Die Auflösung löst man zum Extract eindampfen und behandelt dasselbe mit Aether, welcher ein dunkelgelbes, festes, scharf und bitter schmeckendes Fett auszieht. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Scillitin ab. Es bildet eine flockige hellgelbe Masse; in heißem Wasser erweicht es und geht zusammen, nach dem Erkalten ist es spröde und braun. Es schmeckt sehr scharf und bitter. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufblähen und verbreitet einen anfangs aromatischen, dann urinösen Geruch. In Alkohol löst es sich, nicht aber in Aether. Verdünnte Säuren äußern keine Einwirkung darauf. Es wirkt giftig.

Ein Decoct der Meerzwiebel verliert durch Behandlung mit Thierkohle seinen bitteren Geschmack. Hierauf gründet Lebourdais eine andere Darstellung des Scillitins. Man fällt nämlich die schleimige Abkochung der Wurzel zuerst mit essigsaurem Blei und behandelt darauf

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2], T. LXXXIII, p. 147. — Journ. de Pharm. 1826. XII, 633. — Annal. de Chim. et de Phys., [3], T. XXIV, p. 58. — Buchner's Repert. Bd. IV, p. 159.

die filtrirte Flüssigkeit mit Thierkohle. Diese wird gewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht, der dadurch einen sehr bitteren Geschmack annimmt und, nachdem der größte Theil desselben destillirt ist, das Scillitin als einen weißen Körper absetzt. Dieses, obschon in Wasser anscheinend unlöslich, ertheilt demselben doch einen starken bitteren Geschmack. Es ist hygroskopisch, schmeckt kanstisch und reagirt neutral. In höherer Temperatur zersetzt es sich leicht. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es unter Zersetzung aufgelöst. Bley hat nach dieser Methode das Scillitin krystallisirt erhalten. Er bemerkt dabei, dass der alkoholische Auszug der Kohle bei einer Temperatur verdampft werden müsse, die 25° nicht übersteigt. Auch soll, nach Bley, die Lösung des krystallisirten Scillitins in Alkohol neutral, die des amorphen hingegen sauer reagiren. Landerer hat ein krystallinisches Meerzwiebelbitter auf folgende Art dargestellt. Die von den äußern rothen Schuppen befreite frische Zwiebel wurde zerstampft, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und filtrirt. Das sauer reagirende, bitter schmeckende Filtrat, bis zur Hälfte eingedampft, liefs man mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat einige Tage stehen, filtrirte den Kalk ab und zog ihn, nachdem er getrocknet worden, mit Alkohol von 0,838 specif. Gew. aus. Nach theilweiser Verdunstung des Alkohols schieden sich prismatische Krystalle ab. Diese schmeckten bitter, knirschten zwischen den Zähnen und lösten sich in 120 Thln. Alkohol; in Wasser, fetten und ätherischen Oelen waren sie dagegen unlöslich. Säuren wurden davon neutralisirt und gaben damit krystallisirende Salze. Aus 18 Pfd. Wurzeln erhielt Landerer nur 2¼ Gran dieser Substanz, aus ältern Zwiebeln konnte er sie nicht darstellen.

Endlich hat Wittstein mit der Meerzwiebel Versuche angestellt. Die frische, von den äußern trockenen Häuten befreite Wurzel wurde zerschnitten, wobei ein sauer reagirender, klebriger Saft abfloss, der auf den Händen ein heftiges Brennen erregte, und im zerkleinerten Zustande einige Tage mit Wasser warm extrahirt. Der trübe, röthliche Auszug schmeckte rein bitter. Er wurde zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, wobei sich häutige schwärzliche Massen absonderten, und hierauf mit Alkohol von 90 Proc. versetzt. Dadurch entstand ein Niederschlag von Gummi. Die davon getrennte Flüssigkeit versuchte man nach Entfernung des Alkohols durch Destillation mittelst Hefe in Gährung zu versetzen, was aber nicht gelang. Sie wurde darnach zum Extract eingedampft, mit Quarzsand gemischt vollkommen eingetrocknet und der Rückstand, um einen Gehalt an Gummi abzuschneiden, wieder mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug gab beim Eindampfen ein sehr bitteres Residuum, welches sich in Alkohol und Wasser zu einer sauer reagirenden, goldgelben Flüssigkeit auflöste, dagegen von Aether kaum angegriffen wurde. Die wässerige Auflösung gab erst mit Bleizucker, dann auch noch mit basisch essigsäurem Blei Niederschläge und wurde weingelb. Sie reagirte sauer. Nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleis mit Schwefelwasserstoff erhielt man beim Verdunsten unter Zusatz von Ammoniak einen gelben, sauer reagirenden Extract, welcher sehr bitter, hinterher aber auch äußerst brennend schmeckte. Dieser brennende Geschmack und die saure Reaction verloren sich, als man die Auflösung des Extracts in Wasser mit Bleioxyd digerirte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit schmeckte nun blofs bitter und hinterliefs beim Verdunsten einen extractartigen Körper, den Wittstein für den Bitterstoff der Meerzwiebel hält.

Mehl, von mahlen, nennt man im engeren Sinne das in den Mühlen durch Zerreiben bereitete und von den Hüllen, der sogenannten Kleie, befreite Pulver der Getreidearten.

Alle Sorten Mehl, von Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis und Mais zeigen hinsichtlich ihrer Bestandtheile eine wesentliche Uebereinstimmung. Man findet nämlich darin:

- 1) Stärkemehl;
- 2) eine stickstoffhaltige Substanz, den sogenannten Kleber, welcher wieder aus andern Körpern, aus Pflanzenfibrin, Pflanzencasein, Mucin und Fett besteht;
- 3) eine eiweißartige Substanz;
- 4) Zucker, Dextrin oder Gummi;
- 5) Salze mit alkalischen oder erdiger Basis;
- 6) Wasser;
- 7) Hülsen oder Kleie.

Die Menge der Kleie hängt von der mehr oder minder sorgsamem Bereitung des Mehls ab. In den Getreidekörnern liegt zunächst unter der äußeren Hülle eine Schicht von der stickstoffhaltigen Substanz, welche hauptsächlich das Mehl nahrhaft macht. Man erhält daher zwar ein weißeres Mehl, wenn man die Hüllen möglichst entfernt, dadurch wird aber auch leicht die Nahrhaftigkeit des Products beeinträchtigt, indem von jener stickstoffhaltigen Substanz zugleich ein Theil mit abgesondert wird.

Der Gehalt an Wasser im Mehl wird theils durch die ursprüngliche Beschaffenheit des Getreides, theils durch die Art der Aufbewahrung bedingt. In feuchten Localen kann das Mehl so viel Wasser aufnehmen, dass es zusammenballt und unter fortschreitender Schimmelbildung gänzlich verdirbt. Was die andern Bestandtheile betrifft, so variiert das gegenseitige Verhältniss derselben einestheils nach den verschiedenen Sorten jeder einzelnen Getreideart, andernteils nach der Cultur und den verschiedenen climatischen Einflüssen, welchen das Getreide im Verlauf seines Wachstums ausgesetzt gewesen.

Vauquelin hat ein Verfahren angegeben, Mehl, namentlich von Weizen, zu analysiren. Zunächst wird dasselbe gesiebt, zur Absonderung der noch darin befindlichen Kleie. Der Wassergehalt wird durch gelindes Austrocknen bestimmt. Den Gehalt an Kleber erfährt man, indem das Mehl mit ein wenig Wasser zum steifen Teige angemengt und dieser dann, in ein Tuch gebunden, unter einem feinen Wasserstrahle so lange geknetet wird, bis alle Stärke ausgewaschen ist. Darauf trocknet und wiegt man den klebrigen, fadenziehenden Rückstand im Tuche.

Wird der Kleber zuerst mit concentrirtem, dann mit verdünntem Weingeist ausgekocht, so bleibt ein Rückstand von Pflanzenfibrin. Die heisse alkoholische Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Flocken von Pflanzencasein aus und wenn sie nun filtrirt bis zur Syrupsdicke abgedampft und mit Wasser gemischt wird, so schlägt sich Mucin nieder, welches ein butterartiges Fett enthält. Dieses lässt sich mit Aether ausziehen.

Aus dem Wasser, welches zum Waschen des Weizenteigs gedient hat, setzt sich in der Ruhe das Stärkemehl ab. Die davon abgesonderte Flüssigkeit scheidet beim Erhitzen einen Schaum an der Oberfläche ab, gebildet aus einer eiweißartigen Substanz.

Das hiervon getrennte Liquidum enthält Zucker und Gummi oder Dextrin, welche durch Abdampfen desselben gewonnen werden.

Auf die Salze hat Vauquelin keine Rücksicht genommen. Sie finden sich natürlich in der Asche des Mehls.

Jenes Verfahren lässt sich auch auf das Mehl der übrigen Getreidearten anwenden, doch muss man berücksichtigen, dass bei diesen der Kleber nicht so gut eine zusammenhängende Masse bildet, die sich absondern lässt. Es ist daher besser, die Stärke zuerst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker zu verwandeln. Dieser Process ist vollständig beendigt, wenn die Flüssigkeit sich mit Jod nicht mehr blau färbt. Alsdann wird der Kleber abfiltrirt.

Es folgen hier einige Analysen von Mehl verschiedener Getreidearten, wie auch der ganzen Körner.

I. Weizen. a) ganze Körner von *Triticum vulgare*. Stärke 66—75 Proc., Kleber 15—20 Proc., Eiweiß etwa 2 Proc., Gummi und Zucker einige Proc., das Uebrige Hüllen.

Herrnstädt fand bei animalischem Dünger den Procentgehalt des Klebers bis zu 36 Proc. gesteigert, bei vegetabilischem auf 9 Proc., reducirt. Umgekehrt war dort der Stärkegehalt auf 39 Proc. vermindert, hier auf 67 erhöht.

a) Die Asche der Weizenkörner ist zusammengesetzt aus:

	Rother Weizen. (nach Fresenius und Will)	Weißer W. (nach Fresenius und Will)	Holländischer W. (nach Bichon)
Kali	20,80	30,17	6,43
Natron	15,01	0	27,79
Kalkerde	1,83	2,76	3,91
Talkerde	9,12	12,08	12,91
Eisenoxyd	1,29	0,28	0,50
Phosphorsäure . .	46,91	43,89	46,14
Kieselsäure	0,15	0	0,42
Sand etc.	4,89	0 Schwefelsäure	0,27

b) Weizenmehl (Vauquelin):

	Rohes Weizen- mehl.	Mehl von hartem Odessaer W.	Mehl v. weichem Odessaer W.
Stärkemehl	71,49	56,50	62,00
Kleber	10,96	14,55	12,00
Zucker	4,72	8,48	7,36
Dextrin	3,32	4,90	5,84
Wasser	10,00	12,00	10,00
Hüllen	0,00	2,30	1,20

Nach Boussingault enthält das Weizenmehl im lufttrocknen Zustande 0,0227, im getrockneten 0,0260 Stickstoff.

II. Roggen. a) ganze Körner (Fürstenberg): Stärke 65,32, Kleber 3,96, Dextrin 3,78, Eiweiß 3,34, Fett 1,92, Wasser 14,98, Hüllen 6,07.

Die Asche der Roggenkörner besteht, nach Bichon, aus: Kali 31,89, Natron 4,33, Kalkerde 2,84, Talkerde 9,86, Eisenoxyd 0,80, Phosphorsäure 46,03, Schwefelsäure 1,42, Kieselsäure 2,66, Chlornatrium Spur, Kohle, Sand etc.

Der Stickstoffgehalt des Roggens im gewöhnlichen Zustande beträgt, nach Boussingault, 0,0204, im getrockneten 0,0229.

b) Mehl (Einhoff): Stärke 61,07, Kleber 9,48, Eiweifs 3,28, Zucker 3,28, Gummi 11,09, Faser 6,38, unbestimmte Säure und Verlust 5,62. — Nach Vauquelin: Stärke 61,6, Kleber 9,5, Eiweifs 3,3, Zucker 3,3, Dextrin 11,0, Fett 3,0, Faser 6,4, Verlust und phosphorsaure Erden 2,3.

Heldt bekam durch Behandlung des Roggenmehls mit kochendem Alkohol eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine klebrige Masse von gelbbrauner Farbe und dem eigenthümlichen Geruch des Roggenbrotes hinterließ, aus welcher mit Aether Fett, mit Wasser Zucker ausgezogen werden konnte. Der jetzt bleibende Rückstand, welcher auch einen Bestandtheil des auf oben angegebene Weise dargestellten Klebers ausmachen musste, war, nach Heldt¹⁾, zusammengesetzt aus: C 56,27, H 7,96, N 15,83, O + S 19,94.

III. Gerstenmehl (Einhoff): Stärke 72,0, Kleber 3,66, Eiweifs 1,23, Zucker 5,60, Schleim 5,00, Faser 6,8, phosphorsaurer Kalk 2,5, Wasser 10,0. Nach Proust: Stärke 32, Hordein 55 (vergl. d. Art.), Kleber 3, Zucker 5, Gummi 4, Harz 1.

Das Gerstenmehl enthält im gewöhnlichen Zustande, nach Boussingault, 0,0190, im getrockneten 0,0220 Stickstoff.

Die Asche der Gerstenkörner besteht, nach Bichon, aus: Kali 3,91, Natron 16,79, Kalkerde 3,36, Talkerde 10,05, Eisenoxyd 1,93, Phosphorsäure 40,63, Schwefelsäure 0,26, Kieselsäure 21,99.

IV. Hafer. Ganze Körner (Hermbstädt): Stärke 60, Kleber 2, Eiweifs 0,2, Zucker 6, gummiartiger Schleim 7, Faser 13, phosphorsaure Salze 0,02, Wasser 11.

Nach Pleischl enthält der Hafer auch Schwefel. Die Asche des Hafers besteht, nach Boussingault, aus: Kali 12,9, Kalkerde 3,7, Talkerde 7,7, Eisenoxyd 1,3, Phosphorsäure 14,9, Schwefelsäure 1,0, Chlor 0,5, Kieselsäure 53,3, Kohle und Sand 4,7.

Der Stickstoffgehalt des Hafers beträgt, nach Boussingault, im gewöhnlichen Zustande 0,019, im getrockneten 0,0222.

V. Mais. a) ganze Körner (Gorham): Stärke 77,0, Kleber (sog. Zein) 3, Eiweifs 2,5, Zucker 1,45, Gummi 1,75, Extractivstoff 0,8, Faser 3,0, Phosphorsäure, Schwefelsäure und kohlenaurer Kalk 1,5, Wasser 9.

In der Asche der Körner fand Letellier: Kali und Natron 30,8, Kalkerde 1,3, Talkerde 17,0, Phosphorsäure 50,1, Kieselsäure 0,8.

Der Stickstoffgehalt beträgt in gewöhnlichen Körnern, nach Boussingault, 0,0164, in getrockneten 0,02.

b) Mehl (Payen): Stärke 28,4, Kleber (Zein) 4,8, Gummi, Dextrin 0,20, Fett 32,36, Farbstoff 0,20, Faser 20,0, Salze 4,32.

VI. Reis (Braconnot):

	Carolina Reis.	Piemontesischer Reis.
Stärke	85,0	84,0
Kleber	3,6	3,6
Zucker	0,3	Spur
Gummi, Dextrin	0,7	Spur
Fett	0,1	0,2
Faser	4,8	4,8
Kalisalze, phosphors.		
Kalk und Verlust	5,5	7,4

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLV, S. 198.

Die Hüllen des Reis bestehen, nach Scharling, fast ganz aus Kieselsäure.

Das Getreidemehl erfährt mannigfache Verfälschungen und zwar mit Kartoffelstärke, mit dem Mehl von Bohnen, Erbsen, Wicken und Buchweizen, ja selbst mit Leinsamenmehl. Einen Gehalt an Kartoffelstärke entdeckt man durch das Mikroskop, wenn eine Probe des Mehls auf dem Objectträger mit sehr verdünnter Kalilauge befeuchtet wird. Die Körner der Kartoffelstärke schwellen darin zu durchsichtigen Platten an, während die des Getreides sich fast gar nicht ändern. Noch sichtbarer wird der Unterschied, wenn man die Masse mit etwas Jodwasser befeuchtet, indem sich dann die gequollene Kartoffelstärke vorzugsweise blau färbt.

Eine Beimischung von Buchweizenmehl erkennt man an der eckigen Form der Buchweizenstärke. Reis- und Maisstärke hat zwar auch dieselbe Form, sie ist indess zugleich halbdurchsichtig und dadurch von der des Buchweizens zu unterscheiden.

Bei Aufsuchung des Mehls von Leguminosen hat man sein Augenmerk auf die Reste vom Zellgewebe dieser Früchte zu richten. Sie geben sich durch ihre Form zu erkennen, wenn man das verfälschte Mehl mit einer Kalilauge von 10 — 12 Proc. auf den Objectträger bringt. Ueberdiess entstehen in einem mit Bohnen oder Wicken verfälschten Getreidemehl rothe Pünktchen, wenn man dasselbe nach einander der Einwirkung von Salpetersäuredampf und Ammoniakgas aussetzt. Nach Lassaigne enthalten die Samenhüllen der kleinen weissen Bohnen etwas Gerbstoff. Das Mehl desselben verräth sich daher, wenn es dem Getreidemehl beigemischt ist, durch eine grünliche Färbung, sobald man es mit einer Eisenvitriollösung befeuchtet, welche durch Stehen an der Luft etwas oxydhaltig geworden.

Einen Zusatz von Leinsamen zum Roggenmehl kann man oft schon daran erkennen, dass ein solches Mehl dem Wasser eine verhältnissmäßig große Menge durch essigsäures Blei fällbaren Schleim mittheilt.

Es kommen auch Verfälschungen des Mehls mit Gyps und Knochenerde vor. Durch einen solchen Zusatz muss natürlich die Menge der Asche des Mehls bedeutend vermehrt werden. Wp.

Meiler s. Kohle.

Mein ist ein von Reinsch aus der Wurzel von *Athamanta Meum* dargestellter Körper.

Die mit heißem Wasser erschöpfte Wurzel wurde mit Alkohol von 70 Proc. ausgezogen und das Alkohol theils durch Destillation, theils durch ferneres Verdunsten entfernt. Aus dem Rückstande nahm Aether das Mein auf. Nach Entfernung des Aethers blieb es als ein dickes, gelbes, geruchloses, brennend schmeckendes, brennbares Oel zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen liefs. Wp.

Mejonit s. Scapolith.

Meische, Meischen s. Bier. Bd. I. S. 774.

Meisterlauge, ist die beste, stärkste Lauge. Wp.

Mekonin. — Von Dublanc¹⁾ jun. zuerst beobachteter, von Couerbe (1830) rein abgeschiedener stickstofffreier Bestandtheil des Opiums.

Formel: $C_{10}H_5O_4$; wahrscheinlich $C_{20}H_{10}O_8$.

Man erhält das Mekonin, nach Couerbe, indem man zerschnittenes Opium mit kaltem Wasser erschöpft, solange sich dieses noch färbt, die filtrirten Auszüge (bis 8° B.) verdampft und nun mit verdünntem Ammoniak versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1—2tägigem Stehen trennt man letzteren von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantiren, wäscht noch gut mit Wasser aus und verdampft nun sämmtliche Waschwasser sammt der ammoniakalischen Flüssigkeit zum Syrup, den man einige Wochen an einem kühlen Orte stehen lässt. Es schieft unreines Meconin, nebst meconinsauren Salzen u. s. w. an. Der Krystallbrei wird zwischen Leinwand oder Filtrirpapier gepresst, alsdann in heißem Alkohol (von 36° B.) gelöst und der Alkohol bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, wo beim Erkalten das Mekonin niederfällt; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr. Die durch Pressen gereinigten Krystalle werden nun in eine hinreichende Menge kochenden Wassers gebracht, worin sich das zuerst ölartig schmelzende Meconin vollständig löst; man entfärbt die braune Flüssigkeit mittelst Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schieft Meconin an, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. — Von dem Morphin (mit welchem das Meconin bisweilen theilweise gefällt wird) kann man es durch Behandlung mit Aether trennen, wodurch das Meconin (nebst Narcotin) gelöst wird; das vom Aether durch Verdampfen befreite unreine Meconin wird sodann mit kochendem Wasser und Thierkohle behandelt, wodurch Narcotin und färbende Materien entfernt werden. — Nach Couerbe liefern 1000 Thle. Opium von Smyrna 0,5; nach R. Schindler 0,8; nach Mulder 3—8 Thle. Mekonin.

Das Mekonin krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist geruchlos und zeigt anfangs keinen, später aber einen scharfen Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Es schmilzt, nach Couerbe, bei 90° und erstarrt erst bei 75° zu einer weissen, fettähnlichen Masse; bei 155° destillirt es unverändert. Nach Regnault ist das Mekonin bei 270° noch nicht flüchtig. Es löst sich in 18,56 Thln. kochenden Wassers, indem es vorher zu ölartigen Tropfen schmilzt; von kaltem Wasser bedarf es 265,7 Thle. zur Lösung. Von Alkohol, Aether und ätherischen Oelen wird es reichlicher aufgenommen. Salzsäure und Essigsäure sowie ätzende fixe Alkalien lösen das Mekonin ohne Veränderung auf, in Ammoniak ist es unlöslich; durch kohlensaures Ammoniak wird es aus der alkalischen Auflösung ausgefällt. Die wässerige Lösung des Mekonins giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

¹⁾ Literatur. — Dublanc jun., Ann. de chim. et de phys., [2] T. L., p. 17. Pharm. Centralbl. Bd. III, p. 513. — Couerbe, Ann. de chim. et de phys., [2] T. L., p. 337, und T. LV, p. 136. Journ. de chim. med., 1832, p. 142. Berz. Jahresber. Bd. XIII, S. 306, und Bd. XVI, S. 272. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. V, S. 180, und Bd. XVII, S. 167. Pharm. Centralbl. Bd. III, p. 220, Bd. IV, p. 180 und Bd. VI, p. 171. — Regnault, Annal. de chim. et de phys., [2] T. LXVIII, p. 157. Berz. Jahresber. Bd. XIX, S. 546. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XXIX, S. 314. Pharm. Centralbl. Bd. IX, S. 841. — R. Schindler, Pharm. Centralbl. Bd. V, p. 950.

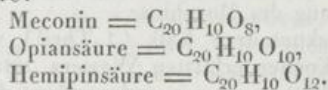
Verwandlungen des Mekonins. a. Durch Salpetersäure. — Mekoninsalpetersäure (Nitromekoninsäure). Von concentrirter Salpetersäure wird das Meconin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Wasser theilweise gefällt wird. Verdampft man die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so bleibt eine geschmolzene, nach dem Erkalten krystallinische Masse zurück, die aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt die Meconinsalpetersäure darstellt. Sie bildet lange, dünne, vierseitige Prismen mit quadratischer Basis, die in Wasser und Alkohol mit saurer Reaction und hellgelber Farbe, in Aether ohne Farbe löslich sind; auch die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Aether farblos. Die Krystalle schmelzen bei 150° C. und sublimiren bei 190° unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung von Dämpfen, die nach bitteren Mandeln riechen. In concentrirten Säuren sind sie ohne Veränderung löslich, beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt die Meconinsalpetersäure in farblosen Prismen heraus. In Alkalien ist sie mit intensiv gelbrother Farbe leicht löslich; Säuren fällen sie daraus unverändert. Eisensalze werden von der wässerigen Lösung röthlich gelb, Kupferoxydsalze mit grüner Farbe gefällt. Couerbe erhielt bei der Analyse der Meconinsalpetersäure in 100 Thln. 50,33 C, 3,94 H, 6,36 N und 39,37 O. Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{20}H_9NO_{12}$ = $C_{20}\left\{\begin{matrix} H_9 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}O_8$, welche in 100 Thln. 50,2 C, 3,7 H, 5,9 N und 40,2 O verlangt, was für die Verdoppelung der obigen Formel des Meconins spricht.

b. Durch Chlor. — Mechlorsäure, Mechloinsäure (*acide mechloïque*). Das Meconin erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Chlorgas kaum eine Veränderung; es färbt sich nur schwach gelblich; schmelzendes Meconin absorbirt dagegen das Chlorgas (unter Entwicklung von Salzsäure?) und bildet eine blutrothe, durchsichtige Masse, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Meconins, und die beim Erkalten mit röthlichgelber Farbe krystallinisch erstarrt. Sie enthält in diesem Zustand 25,45 Proc. Chlor. In Wasser ist sie fast unlöslich, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in heissem Alkohol von 0,833 specif. Gew., woraus beim freiwilligen Verdunsten weisse, körnige Krystalle anschießen, gemengt mit einer gelben, harzartigen, durch Aether zu entfernenden Substanz. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 125° und verflüchtigen sich, unter theilweiser Zersetzung bei 190°—192° in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen. Sie enthalten 5,43 Proc. Chlor, welches durch Auflösung in Aetzkali und Fällung mit Salpetersäure, oder in alkoholischer Lösung durch Behandlung mit Silberoxyd entzogen werden kann. Die in dieser Weise vom Chlor befreite Substanz nennt Couerbe Mechloinsäure. Sie krystallisirt aus der kochenden Auflösung in Aetzkalilauge, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, in weissen perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° sich verflüchtigen. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich, die Auflösung wird durch Bleioxydsalze gefällt. Couerbe fand bei der Analyse dieser Substanz 49,40 C, 4,07 H und 46,53 O; er berechnet daraus die Formel $C_{14}H_7O_{10}$, welche indessen kein Zutrauen verdient. Dasselbe gilt für die Analyse des harzartigen Körpers,

der sich neben dem krystallisirbaren Zersetzungsproduct des Meconins durch Chlor erzeugt.

c. Durch Schwefelsäure. — Das Meconin löst sich in Schwefelsäure, welche mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, klar und farblos auf; beim Erwärmen und Verdunsten nimmt die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe an, die auf Zusatz von Alkohol rosenroth und nach dem Verjagen des Alkohols wieder grün wird. Wasser schlägt aus der grünen Auflösung braune Flocken nieder, während die überstehende Flüssigkeit roth und beim Abdampfen wieder grün wird. Die durch Wasser gefällte braune Verbindung löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkeler Rosa-Farbe; in Wasser ist sie unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Bleioxyd-, Zinnoxid- und Thonerdesalze gefällt.

Das Meconin — mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{10}O_8$ — steht seiner Zusammensetzung nach in einer bestimmten Beziehung zu der Opiansäure und Hemipiansäure, und somit auch zu einer organischen Base, dem Narcotin, welche neben Meconin in dem Opium sich vorfindet: das Meconin unterscheidet sich von der Opiansäure durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es weniger enthält, als diese, also gerade wie letztere von der Hemipiansäure:



Der von Werthheim¹⁾ in dem Narcotin als Paarling des Cotarnins angenommene Körper, $C_{20}H_{12}O_8$, würde sodann als ein Alkohol, das Meconin als der entsprechende Aldehyd und die Opiansäure als die entsprechende Säure zu betrachten seyn. W.

Mekoninharz s. Mekonin, Verwandlung durch Chlor.

Mekoninsalpetersäure s. Mekonin, Verwandlung durch Salpetersäure.

Mekonsäure²⁾. (Meconsäure, Opiumsäure.) Bestandtheil des Opiums. Schon Seguin fand (1804), dass das Opium eine organische Säure enthalte, welche mit Baryt ein unlösliches Salz bilde und (eisenoxydhaltigen) Eisenvitriol roth färbe. Sertürner wies indessen zuerst die Eigenthümlichkeit dieser Säure nach und stellte sie in reinerem Zustande dar. Er leitete den Namen Mekonsäure von *Meconium* ab, womit man geringe Opiumsorten zu bezeichnen pflegt. Nicht alle Opiumsorten enthalten indessen Mekonsäure, wenigstens gelang es Robiquet nicht, aus manchen Opiumsorten auch nur eine Spur von Mekonsäure darzustellen.

¹⁾ Annal. der Chemie und Pharm., Bd. LXX, S. 71.

²⁾ Literatur: Sertürner in Gilbert's Annalen der Phys., Bd. LV, S. 56 und Bd. LXIV, S. 64. Seguin, in Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. IX, p. 282. Robiquet, in Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. V, p. 275 et T. LIII, p. 425. Vogel, in Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XX, S. 190. Robinet, in Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XLV, S. 238. Liebig, in Annal. der Pharm. Bd. VII, S. 237 u. Bd. XXVI, S. 115. Wackenroder, in Brandes Archiv, Bd. XXV, S. 167. Gregory, in Annal. der Pharm. Bd. XXIV, S. 43. Stehhouse, in Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 18 und Bd. LI, S. 231.

Formel der krystallisirten Säure $3\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + 6\text{HO}$
 Formel der bei 100° getrockneten Säure $3\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$ (Liebig).
 Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure ist:

	Berechnet.		Gefunden.	
			Liebig.	Stenhouse.
14 Aeq. Kohlenstoff	1050	42,0	41,63	41,88
4 „ Wasserstoff	50	2,0	2,04	2,07
14 „ Sauerstoff	1400	56,0	—	—
	2500 100,0.			

Eine gute Methode zur Darstellung reiner Mekonsäure aus Opium ist von Robiquet angegeben und von Gregory verbessert worden.

Man zieht zerschnittenes Opium durch wiederholte Maceration mit Wasser von 38° aus, stumpft die freie Säure mit gröblich gepulvertem Marmor ab, und verdampft den Auszug in einem verzinnten Eisengefäß zur Syrupsconsistenz. Die syrupdicke Lauge wird mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, einige Minuten gekocht, und hierauf abkühlen gelassen. Es scheidet sich hierbei mekonsaurer Kalk ab, und dies geschieht um so vollständiger, je concentrirter die Lösung ist; man setzt Wasser zu, filtrirt den Niederschlag ab und presst ihn aus. Die Lösung dient zur Bereitung des Morphins.

Diesen rohen mekonsauren Kalk (1 Theil) vertheilt man in 20 Theilen fast bis zum Kochen erhitzten Wassers, setzt 3 Theile gewöhnliche Salzsäure zu, schüttelt gut um und erwärmt die Flüssigkeit, ohne sie jedoch zum Kochen zu erhitzen, bis sich Alles gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk aus der Lösung, den man auf Leinwand bringt, abtropfen lässt, auswäscht und auspresst. Man vertheilt dieses Kalksalz in der gleichen Menge warmen Wassers wie früher, setzt dieselbe Menge von Salzsäure wie vorher zu, und erwärmt, ohne zu kochen, bis eine vollständige Lösung stattgefunden hat, worauf beim Erkalten Mekonsäure sich abscheidet, die man sammelt, abwäscht und auspresst. Die hierdurch erhaltene Säure ist noch nicht rein, meistens ist sie kalkhaltig und immer gefärbt. Sie muss daher noch mehreren Behandlungen unterworfen werden. Man löst sie nochmals in $\frac{4}{5}$ der früheren Wassermenge unter Mitwirkung von Wärme auf, und versetzt die klare Lösung mit $\frac{2}{3}$ der früher verwendeten Säuremenge. Durch den Zusatz von Säure wird nicht nur der Kalk in Lösung erhalten, sondern auch eine vollständigere Abscheidung der Mekonsäure bewirkt. Die gewöhnlich noch gefärbten Krystalle der Mekonsäure vertheilt man in ihrem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser, und sättigt sie darin mit Kalilauge, erwärmt bis zur völligen Lösung und lässt erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer Masse geseht, die man auspresst, abermals in möglichst wenig kochendem Wasser löst und nach der Krystallisation nochmals abpresst. Aus den hierbei erhaltenen Mutterlaugen kann man durch Zusatz von Salzsäure rohe Mekonsäure darstellen.

Das reine weiße mekonsaure Kali löst man in 16 Thln. heißem Wasser und setzt 2—3 Thle. Salzsäure zu; beim Erkalten krystallisirt saures mekonsaures Kali, aus welchem endlich, wenn man es nochmals in 16 Thln. heißem Wasser löst und mit 2 oder 3 Thln. Salzsäure versetzt, Krystalle von Mekonsäure erhalten werden.

Bei dieser Darstellung vermeidet man am besten die Filtration durch Papier und colirt nur durch feine Leinwand; das Papier muss wenig-

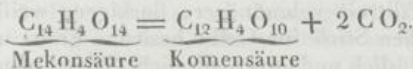
stens zur Entfernung des Eisens mit Salzsäure ausgewaschen seyn, sonst erhält die Mekonsäure stets eine rothe Färbung.

Man kann auch aus dem wässerigen Opiumauszug zuerst das Morphin mit Ammoniak fällen, wobei indessen etwas Mekonsäure in Verbindung mit Kalk sich abscheidet, und aus dem Filtrat die gröfsere Menge der Mekonsäure durch Zusatz von Chlorecalcium niederschlagen.

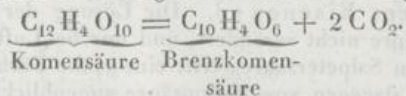
Die Mekonsäure krystallisirt in weifsen, durchsichtigen, glimmerartigen Schuppen, oder auch in Nadeln, die unter dem Mikroskop als gerade rhombische Prismen erscheinen. Sie ist geruchlos, von schwach saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Bei 100° wird sie trübe und verliert dabei 6 Aeq. (21,3 Proc.) Krystallwasser. Die getrocknete Säure bedarf 4 Thle. kochendes Wasser zur Lösung; kaltes Wasser löst dagegen nur sehr wenig Säure auf, so dass die warme Lösung beim Erkalten fast sämtliche Säure abscheidet. Man darf die Lösung der Mekonsäure nicht längere Zeit im Kochen erhalten, weil sie dabei unter Färbung allmählig in Komensäure verwandelt wird. Die Mekonsäure ist in Alkohol und in geringerem Grade in Aether löslich.

Die geringsten Mengen von Mekonsäure lassen sich durch die blutrothe Färbung, welche sie mit Eisenoxydlösung erzeugt, nachweisen. Die Färbung gleicht der des Schwefelcyaneisens, und wird wie diese durch verdünnte Säuren nicht zerstört, selbst nicht beim Kochen; auch Goldchlorid zerstört die Farbe nicht, während dies bei dem Schwefelcyaneisen der Fall ist. (Vogel). Dagegen wird sie schnell durch unterchlorigsaurer Alkalien, sowie auch, wiewohl langsamer, durch desoxydierende Mittel, z. B. Schwefelwasserstoff, weggenommen, erscheint aber in letzterem Falle wieder auf Zusatz von Eisenchlorid. Dieselbe rothe Farbe mit Eisenoxydsalzen erzeugen auch die durch Zersetzung von Mekonsäure entstehende Komensäure und Brenzkomensäure.

Die Verwandlungen der Mekonsäure sind nur nach einer Richtung genauer untersucht worden. Erhitzt man eine Lösung der Mekonsäure mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zum Kochen, so verwandelt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure in Komensäure, nach der Gleichung:



Auch beim Erhitzen der trockenen Mekonsäure auf 200° findet dieselbe Zersetzung statt. Bei stärkerem Erhitzen, z. B. auf 260°, erleidet die Mekonsäure, oder die daraus schon entstandene Komensäure, eine weitere Veränderung, indem letztere unter Entwicklung von Kohlensäure in Brenzkomensäure übergeht, welche in glänzenden Krystallblättern sublimirt. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:



Längere Zeit wurde die Brenzkomensäure mit der Mekonsäure verwechselt, und ältere Angaben über diese Säure beziehen sich häufig auf Brenzkomensäure.

Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Mekonsäure mit gelber Flamme.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die Mekonsäure in Oxalsäure, Kohlensäure und einen huminartigen Körper über.

Salpetersäure greift die Mekonsäure außerst heftig an und bildet dabei eine reichliche Menge von Oxalsäure. Ist gleichzeitig Silberoxyd in der Lösung, so schlägt sich Cyansilber nieder, ein Zeichen, dass bei dieser Zersetzung auch Blausäure auftritt. *Sthr.*

Mekonsaure Salze. Die Mekonsäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, indem nämlich in dem Hydrat der Säure entweder 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd (sogenannte saure Salze der Mekonsäure), oder 2 Aeq. Wasser durch 2 Aeq. Metalloxyd, oder endlich 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Metalloxyd vertreten werden. Mit den schwer reducirbaren Metalloxyden bildet die Mekonsäure nur Salze mit 1 oder 2 Aeq. fixer Basis; sie sind farblos, wenn die Basis nicht eine ihr eigenthümliche Farbe hat, meistens krystallisirbar, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Die Salze der dritten Reihe sind gewöhnlich gelb gefärbte Niederschläge, wie denn auch die mekonsauren Alkalien auf Zusatz von überschüssigem Alkali in Lösung eine gelbe Farbe annehmen. Die Mekonsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Essigsäure nicht abgeschieden; viele in Wasser unlösliche Salze lösen sich im Gegentheil in Essigsäure auf. Die mekonsauren Salze mit 1 Aeq. fixer Basis besitzen eine saure Reaction, die mit 2 Aeq. Basis reagiren neutral.

Mekonsaures Ammoniak, vierseitige Prismen, welche in ihrem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht Wasser löslich sind. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit mehr Mekonsäure in der Wärme versetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein saures, in Wasser schwer lösliches Salz.

Mekonsaurer Baryt. Eine Lösung von Mekonsäure giebt, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, einen hellgelben voluminösen Niederschlag, wahrscheinlich dreibasisch mekonsauren Baryt. Die neutralen Lösungen der mekonsauren Alkalien werden durch Chlorbarium in weissen, in Essigsäure löslichen Flocken gefällt.

Mekonsaures Bleioxyd. Fällt man eine Auflösung von neutralem essigsaueren Bleioxyd durch eine Lösung von überschüssiger Mekonsäure, so fällt ein voluminöser, flockiger, weißer Niederschlag, der einen schwachen Stich ins Gelbe besitzt. Er ist in heissem und in kaltem Wasser unlöslich und unveränderlich. Seine Formel ist nach Stenhouse (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet?): $3 \text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + 2 \text{HO}$, welche indessen auch $2 \text{PbO}, \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + \text{PbO} \cdot \text{HO}$ geschrieben werden kann. Mekonsaures Ammoniak giebt mit basisch essigsaueren Bleioxyd tiefgelbe Niederschläge von veränderlichem, aber größerem Bleigehalte (Stenhouse fand darin zwischen 68 und 74,8 Proc. Bleioxyd).

Mekonsaures Eisenoxyd. Die Lösung der Eisenoxydsalze wird von Mekonsäure nicht verändert, und nur bei Luftzutritt, schneller bei Gegenwart von Salpetersäure, tritt eine rothe Färbung ein. Eisenoxydsalze werden dagegen von Mekonsäure augenblicklich blutroth gefärbt, ohne dass selbst in concentrirter wässriger Lösung ein Niederschlag entsteht.

Eine neutral reagirende Lösung von mekonsaurem Ammoniak giebt mit einer möglichst neutralen Lösung von schwefelsaueren Eisenoxyd einen schön karmirothen, unkrystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in

kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser und in verdünnten Säuren auf. Aus diesen Lösungen wird durch Ammoniak kein Eisenoxyd gefällt, aber Kalilauge schlägt unter Entfärbung der Lösung und Entwicklung von Ammoniak Eisenoxydhydrat nieder. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz lässt sich ohne Veränderung auf 100° erhitzen; erwärmt man dasselbe aber in feuchtem Zustande auf 50° oder besser auf 100°, so wird das Eisenoxyd vollständig in Oxydul verwandelt.

Stenhouse fand in dem bei 100° getrockneten Niederschlag von fünf Bereitungen: 30,4—31,1 Proc. Kohlenstoff, 2,1—2,5 Proc. Wasserstoff, 3,4—3,5 Proc. Stickstoff und 22,6—24,3 Proc. Eisenoxyd. Aus diesen Zahlen lässt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Den Resultaten der Analyse nähert sich am meisten die Formel: $6(C_{14}H_{11}O_{11}) + 10Fe_2O_3 + 4NH_3 + 18H_2O$.

Vermischt man ätherische Lösungen von Mekonsäure und Eisenchlorid, so fallen, wenn alles Wasser entfernt wurde, rothbraune Flocken nieder, welche nach dem Trocknen ein rothbraunes Pulver darstellen und in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten nach dem Trocknen bei 100° 25,3—25,9 Proc. Kohlenstoff, 1,7—1,9 Proc. Wasserstoff und 30,3—31,2 Proc. Eisenoxyd (Stenhouse).

Mekonsaures Kali mit 2 Aeq. fixer Basis krystallisirt in Blättern oder in Tafeln. Es löst sich in 2 Thln. Wasser. Das Kalisalz mit 1 Aeq. fixer Basis schlägt sich aus einer wässrigen Mekonsäurelösung nieder, wenn man sie mit Kali nicht vollständig neutralisirt.

Mekonsaurer Kalk mit 2 Aeq. Basis fällt aus einer Lösung von mekonsaurem Alkali auf Zusatz von Chlorcalcium als pulverig krystallinischer Niederschlag. Der saure mekonsaure Kalk krystallisirt aus der warmen Lösung in leichten perlmutterglänzenden Krystallnadeln.

Mekonsaure Magnesia mit 2 Aeq. fixer Basis ist wenig löslich; das Salz mit 1 Aeq. Basis löst sich leicht und krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen und platten Nadeln von saurem und zugleich bitterem Geschmack.

Mekonsaures Natron, aus dem mekonsauren Baryt durch Zersetzung mit schwefelsaurem Natron erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln und bedarf 5 Thle. Wasser zur Lösung. Das Salz mit 1 Aeq. Natron ist weiß, körnig und hart, schwer löslich in Wasser.

Mekonsaures Silberoxyd. a) Gelbes Salz: $3AgO \cdot C_{14}H_{11}O_{11}$ (Liebig). Neutralisirt man Mekonsäure genau mit Ammoniak und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, so entsteht ein gelber, breiarziger Niederschlag, und die Flüssigkeit nimmt eine saure Reaction an. Dieses dreibasisch mekonsaure Silberoxyd verpufft beim Erhitzen. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden (Liebig)	
Kohlenstoff	14	16,12	15,74	15,83
Wasserstoff	1	0,19	0,27	0,23
Sauerstoff	14	21,50	—	—
Silber	3	62,19	61,65	61,79
		<hr/>		
		100,00		

b) Weißes Salz: $2AgO, H_2O \cdot C_{14}H_{11}O_{11}$. Aus einer wässrigen Auflösung von Mekonsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd ein blendend weißer Niederschlag gefällt, der beim Auswaschen mit Wasser

häufig (aber nicht immer) krystallinisch wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird er gelb und in das vorhergehende Salz verwandelt. Er schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne zu verpuffen. Die Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Niederschlags ist:

	Aeq.	berechnet	gefunden (Liebig)	
Kohlenstoff	14	20,29	19,70	—
Wasserstoff	2	0,48	0,48	—
Sauerstoff	14	27,06	—	—
Silber	2	52,17	52,00	52,56
		100,00		

Die Lösungen der mekonsauren Salze geben mit Kupferoxydlösungen einen smaragdgrünen Niederschlag, mit Quecksilberoxydlösungen reichliche, schwach gelbliche Flocken, die von Kochsalzlösungen und verdünnten Säuren leicht gelöst werden. Quecksilberoxydullösungen werden in blaugelben Flocken gefällt, die in Salpetersäure sich nicht leicht lösen. Mekonsaure Yttererde ist, nach Berlin, in Wasser schwer löslich. Zinnchlorür giebt mit den mekonsauren Alkalien einen im Ueberschuss von Zinnchlorür leicht löslichen Niederschlag. Zinnoxidlösung giebt mit den mekonsauren Alkalien einen reichlichen weissen Niederschlag, der von Essigsäure schwer, von Salpetersäure leicht gelöst wird.

Stkr.

Melain, von μέλας, schwarz, hat Bizio denjenigen schwarzen Körper genannt, welcher sich allmählig nebst kohlenaurer Kalk und Talkerde absetzt, wenn man den eingetrockneten Rückstand von der sogenannten Tinte der Sepien mit Wasser anrührt. Diese findet sich bei den genannten Thieren in einer eigenen Blase, welche sie bei Annäherung ihrer Feinde entleeren, um das Wasser undurchsichtig zu machen.

Um das Melain rein zu erhalten, kocht man obigen Rückstand erst mit Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Salzsäure aus und wäscht hiernach mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist. Nach dem Trocknen bildet es ein schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in der Hitze mit dem Geruch nach verbrannten, animalischen Stoffen zersetzt wird und eine leicht verbrennliche, wenig Asche liefernde Kohle hinterlässt, die hauptsächlich aus Eisenoxyd, Kalk- und Talkerde besteht. In Wasser ist das Melain unlöslich, hält sich aber lange darin suspendirt. Bei Zusatz von Mineralsäuren und Salmiak klärt sich die Flüssigkeit schnell. Auch in Alkohol und Aether ist das Melain unlöslich. Schwefelsäure nimmt dasselbe in der Kälte auf und lässt es bei Zusatz von Wasser wieder fallen; beim Erhitzen mit der Säure wird es zerstört. Concentrirte Salpetersäure löst das Melain unter Entwicklung von Stickstoffoxyd theilweise zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, die von Aetzkali gefällt, von kohlensaurem Kali aber nicht getrübt wird. Salzsäure zeigt wenig Wirkung auf dasselbe, Essigsäure gar keine. Von concentrirter Aetzkallilauge wird es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit aufgelöst, in welcher Schwefelsäure und Salzsäure Niederschläge hervorbringen; Salpetersäure, aber nicht Ammoniak, wirkt eben so wie Aetzkali; kohlenaurer Alkalien lassen das Melain ungelöst. — Hiernach hat dieser Stoff viel Aehnlichkeit mit dem schwarzen Pigmente des Auges.

Wp.

Melamin. Organische Basis, von Liebig ¹⁾ entdeckt.

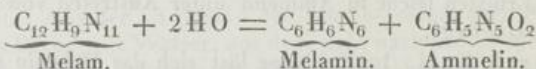
Formel: $C_6H_6N_6$.

Das Melamin entsteht aus Melam durch Einwirkung von Kali, neben Ammelin. Außerdem bildet es sich beim Erhitzen von Cyanamid auf 150° , wobei dieses nur eine isomere Umänderung erleidet.

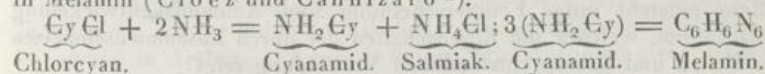
Zur Darstellung des Melamins übergießt man den ausgewaschenen Rückstand der Destillation von 2 Pfund Salmiak und 1 Pfund Schwefelcyankalium (das rohe Melam) mit einer Auflösung von 2 Unzen Kalihydrat in 3 bis 4 Pfund Wasser, und erhält das Ganze im Sieden oder nahe an diesem Punkt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Man braucht hierzu gewöhnlich drei Tage. Die Farbe des rohen Melams geht hierbei in eine gelblichweiße über und die Flüssigkeit wird milchig; von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfte Wasser durch Kalilauge von der früheren Stärke. Die klar gewordene Flüssigkeit filtrirt man, und dampft die Lauge ein, bis sich in derselben glänzende Blättchen abscheiden. Beim Erkalten scheiden sich noch mehr Krystalle von Melamin aus, die man mehrmals mit Wasser abwäscht und durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt (Liebig).

Die Kalilauge, aus welcher sich das Melamin abgesetzt hat, enthält Ammelin gelöst, das man durch Neutralisation derselben abscheiden kann.

Die Bildung des Melamins wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Leitet man gasförmiges Chlorcyan und trockenes Ammoniakgas zusammen, und behandelt die hierbei sich verdichtende weiße Masse, ein Gemenge von Cyanamid und Salmiak, mit Aether, so löst sich das Cyanamid darin auf und wird durch Abdampfen gewonnen. Erhitzt man das schon bei 40° schmelzende Cyanamid auf 150° , so wird es unter heftiger Wärmeentwicklung fest und verwandelt sich dabei in Melamin (Clöz und Cannizaro ²⁾).



Das Melamin bildet grobe, farblose, glasglänzende Krystalle, welche die Form von Rhombenocäedern (Winkel an den Endkanten annähernd $75^\circ 6'$ und $115^\circ 14'$), zeigen. Die Krystalle sind den geraden Abstumpfungen der schärferen Seitenecken parallel spaltbar; die Spaltungsflächen sind glänzend, aber unterbrochen. Sie enthalten kein Krystallwasser und verändern sich nicht an der Luft. In kaltem Wasser löst sich das Melamin schwer, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, schmelzen hierauf zu einer durchsichtigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, welche sich nicht destilliren lässt.

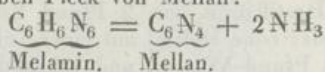
Das Melamin ist eine Basis, welche keine Reaction auf Lackmuspapier besitzt und sauer reagirende Salze bildet. Es treibt beim Erhitzen Ammoniak aus Salmiaklösung aus, und schlägt aus Zink- und

¹⁾ Annalen der Pharm. Bd. X, S. 18.

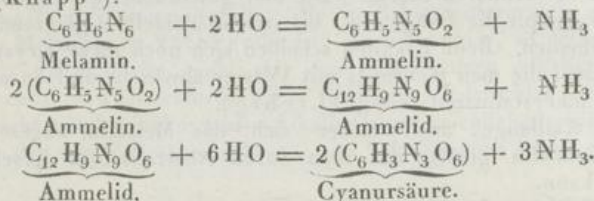
²⁾ Compt. rend., T. XXXII (1851), p. 62.

Kupferoxydsalzen, so wie aus Eisen- und Manganoxydulsalzen die Oxyde (meistens nur zur Hälfte) nieder.

Zersetzungen des Melamins. 1) Durch Hitze. Wird das in einer Röhre geschmolzene Melamin noch stärker erhitzt, so steigt es an der Wand in die Höhe, und die auf die glühenden Theile der Röhre zurückfließenden Tropfen hinterlassen unter Entwicklung von Ammoniak einen gelben Fleck von Mellan:

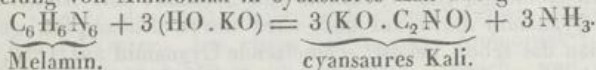


2) Durch Säuren. Verdünnte Säuren zersetzen das Melamin nur schwierig. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sich das Melamin unter Austreten von Ammoniak anfangs in Ammelin, dieses später in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (Knapp¹⁾):

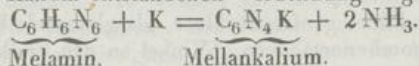


Von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Melamin beim Erhitzen leicht in Ammelid unter Austreten von Ammoniak verwandelt (Liebig).

3) Durch Kali. In Kalilauge löst sich das Melamin noch leichter als in Wasser auf, ohne beim Kochen eine Veränderung zu erleiden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es unter Aufblähen und Entwicklung von Ammoniak in cyansaures Kali übergeführt:



4) Durch Kalium. Beim Zusammenschmelzen des Melamins mit Kalium entsteht unter Feuererscheinung und Ammoniakentwicklung Mellankalium, welches alle Eigenschaften der durch Zusammenschmelzen von Mellan und Kalium entstandenen Verbindung zeigt:



Melaminsalze. Das Melamin verbindet sich mit allen Säuren zu wohl charakterisirten Salzen, welche in Wasser löslich, und größtentheils krystallisirbar sind. Sie besitzen eine schwach saure Reaction und nur die basischen Doppelsalze sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Essigsaures Melamin krystallisirt in großen, biegsamen, quadratischen Blättern, welche in Wasser sich leicht lösen und bei 100° einen Theil ihrer Säure verlieren.

Oxalsaures Melamin: $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6, \text{HO.C}_2\text{O}_3$ (Liebig), ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das salpetersaure Salz.

Phosphorsaures Melamin ist in heißem Wasser leicht lös-

¹⁾ Annalen der Pharm., Bd. XXI, S. 256.

lich; die warme Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weissen, aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Masse.

Salpetersaures Melamin. Versetzt man eine concentrirte, heisse Lösung von Melamin in Wasser mit Salpetersäure bis zu stark saurer Reaction, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer weichen, aus langen, feinen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse. Das Salz ist an der Luft unveränderlich und giebt beim Verbrennen Kohlensäure und Stickstoff, in dem Verhältniss von 6 : 7 Vol.

Salpetersaures Silberoxyd-Melamin: $C_6H_6N_6$, $AgO.NO_5$ (Liebig). Aus einer heissen Melaminlösung fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Er lässt sich ohne Veränderung umkrystallisiren.

Schwefelsaures Melamin krystallisirt beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in feinen kurzen Nadeln. Schon auf Zusatz einer geringen Menge von Schwefelsäure entsteht in Melaminlösungen ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag.

Das ameisenensaure Melamin ist leicht löslich, krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsäure Melamin besitzt die Formel $C_6H_6N_6.HCl$ (Liebig). Stkr.

Melampyrin nennt Hünefeld einen von ihm aus dem *Melampyrum nemorosum* dargestellten krystallinischen Körper. Sein Verfahren ist folgendes: Aus der im Beginn der Blüthe gesammelten Pflanze bereitet man ein Decoct mit Wasser, aus dem sich, nachdem es zur Syrupsdicke abgedampft worden, Krystalle von Melampyrin absetzen. Die Masse wird nun mit etwas Wasser angerührt, so dass sie von den Krystallen abgossen werden kann. Die abgessene Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, wieder filtrirt und mit Thierkohle entfärbt. Nachdem sie gehörig concentrirt worden, schiefst eine neue Portion Melampyrin in ziemlich grossen, farblosen, rhombischen Prismen an.

Das Melampyrin ist geruchlos, fast ohne Geschmack, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Es enthält keinen Stickstoff und giebt daher bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. Mit Metallsalzen erzeugt die Auflösung desselben in Wasser keine Niederschläge. Wp.

Melanerz (von *μέλας*, schwarz). Diese veraltete Benennung ist früher folgenden Mineralien beigelegt worden. Fergusonit und Polymygnit = prismatisches Melanerz; Allanit und Orthit = prismatoidisches Melanerz; Gadolinit = hemiprismatisches Melanerz; Lievrit = diprismatisches Melanerz. Th. S.

Melangallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.

Melangerbsäure s. Gerbsäure, Verwandlung durch Säuren.

Melanglanz. Cronstedit und Polybasit hat man auch rhomboëdrischen Melanglanz, so wie Schwarzgültigerz prismatischen Melanglanz genannt. *Th. S.*

Melanisinsäure hat Cahours¹⁾ eine schwarze, humusartige Säure genannt, in welche das Nitranisid (s. d. u. Bd. III, S. 49) durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung verwandelt wird. Sie bleibt dann in Verbindung mit Kali gelöst, ist jedoch nicht näher untersucht. *H. K.*

Melanilin s. Anilin, Suppl. S. 268.

Melanit, ein Eisenoxyd-Kalk-Granat von schwarzer Farbe (s. Granat), welcher sich besonders bei Albano und Frascati in der Umgegend von Rom findet. *Th. S.*

Melanocarbimid s. Anilin, Suppl. S. 278.

Melanochin s. Chinin, Suppl.

Melanochroit (von *μελανόχρους*, dunkelfarbig) ist natürlich vorkommendes chromsaureres Bleioxyd von der Formel $3PbO \cdot 2CrO_3$. Nach Hermann besteht es aus 76,36 Bleioxyd und 23,64 Chromsäure. Kommt mit Vauquelinit, Pyromorphit, Quarz und Bleiglantz in der Nähe von Beresowsk am Ural vor. Es bildet kleine unendlich ausgebildete Krystalle von cochenille- bis morgenrother Farbe, und ist früher mit dem Rothbleierz (s. d.) verwechselt worden. Ersteres hat einen ziegelrothen, letzteres einen pomeranzengelben Strich. *Th. S.*

Melanoximid s. Anilin, Suppl. S. 277.

Melansäure I. ist von Prout²⁾ eine schwarze Substanz genannt, welche sich aus dem Harn eines Kindes absetzte, und sich wie eine schwache Säure verhielt. Sie wurde von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien gelöst, und durch Säuren wieder gefällt. Metallsalze erzeugten mit einer Auflösung der Melansäure braune Niederschläge. Die Natur dieses Körpers wurde nicht weiter erforscht. *H. K.*

Melansäure II. s. Salicylige Säure, Verwandlung durch Sauerstoff.

Melaphyr (von *μέλας*, schwarz, und *φύραειν*, mischen) nannte v. Buch einen in den Alpen — besonders im Fassathale und bei Klausen in Tyrol — vorkommenden Porphyr, mit einer schwarzen oder schwärzlich grauen Grundmasse, in welcher porphyrtartig eingemengte Krystalle von Labrador und Augit, so wie, als accessorische Gemengtheile, zuweilen einaxiger Glimmer, Hornblende und Schwefelkies vorkommen. Jene Grundmasse besteht aus einem innigen Gemenge der erstgenannten beiden Mineralien. Zuweilen tritt der Melaphyr mandelsteinartig (s. Mandelstein) auf, mit Kugeln und Mandeln von Kalkspath,

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. II, p. 301.

²⁾ Medico-Chirurg. Transactions of London, Vol. XII. — Vergl. Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 9. S. 472.

Zeolith u. s. w. Nach v. Buch's Ansicht hat dieser Porphyr eine wichtige Rolle bei der Emporhebung der Alpen gespielt, und hierbei den Alpenkalkstein theilweise in Dolomit umgewandelt; welche Ansicht ein Gegenstand lebhafter Discussionen geworden ist. Was den ersten Punkt betrifft, so ist derselbe rein geologischer Natur, fällt also auferhalb des Kreises unserer Betrachtungen; der zweite Punkt aber greift tief in das Gebiet der Chemie ein. Der Magnesiagehalt des Dolomites soll, wie v. Buch annimmt, von dem talkerdereichen Melaphyr herrühren, aus welchem, als derselbe in heifsflüssigem Zustande in den Kalkstein einbrach, ein Theil der Magnesia durch Sublimation in letzteren übergeführt wurde. Wenn auch ein solcher Hergang vom gegenwärtigen Standpunkte der Chemie nicht gerade wahrscheinlich, ja kaum möglich erscheint, so kann doch von dieser Seite allein über die v. Buch'sche Theorie kein entscheidendes Urtheil gefällt werden. Die Vorgänge in der großen Werkstätte der Natur sind nicht immer aus den Erscheinungen erklärlich, welche wir in unserm Laboratorium bisher beobachtet haben und überhaupt zu beobachten im Stande sind. Weit wichtiger ist es dagegen, zu erfahren, ob die geognostischen Verhältnisse, unter welchen Melaphyr, Dolomit und Kalkstein in den Alpen auftreten, wirklich von der Art sind, dass dieselben zur Annahme einer Theorie wie die v. Buch'sche nöthigen. Zuzufolge mehrfacher neuerer Beobachtungen dürfte dies nun allerdings nicht der Fall seyn. Petzoldt¹⁾, Cotta²⁾ und einige andere Beobachter haben dargethan, dass der krystallinische Kalkstein oftmals gerade in der unmittelbaren Nachbarschaft mit dem Melaphyr nur sehr geringe Mengen von Magnesia enthält, während der eigentliche Dolomit häufig in großer Entfernung von sichtbaren Melaphyrmassen auftritt. Hiernach hat es mehr den Anschein, dass der Melaphyr Talkerde aus dem Dolomit, als dass umgekehrt der Kalkstein Talkerde aus dem Melaphyr aufgenommen habe. Jedenfalls dürfte das Vorkommen von Dolomit nicht an das Auftreten des Melaphyr gebunden seyn, wie sich auch aus den geognostischen Verhältnissen ergibt, unter welchen Dolomite in anderen Gegenden angetroffen werden. — Die Benennung Melaphyr hat man später auf andere Porphyre ausgedehnt, welche keineswegs alle mit jenem Gesteine des Fassathales übereinstimmen. So z. B. begreifen einige Geognosten unter diesem Namen auch Porphyre, welche aus Hornblende und Feldspath bestehen, also nicht — wie der ächte Melaphyr — doleritischer, sondern dioritischer Beschaffenheit sind. Wirklicher Melaphyr findet sich, aufer in den angeführten Gegenden der Alpen, am Niederrhein, am Fichtelgebirge (Steben), im Thüringer Walde (Friedrichsrode), im südlichen Norwegen (Holmestrand) und an einigen anderen Orten. Th. S.

Melasinsäure²⁾ ist ein Product von der Einwirkung der Alkalien auf Stärkezucker in der Hitze. Lässt man Stärkezucker mit Aetzkalk oder Aetzbaryt bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, so verliert sich die alkalische Reaction der Flüssigkeit allmählig und die Basen sind verbunden mit einer Säure, welche sich vom Stärkezucker durch ein minus von 6 At. Wasser unterscheidet. Diese Reaction geht schneller und unter heftiger Dampfentwicklung vor sich, wenn man

¹⁾ Reisen in Tyrol. — ²⁾ Geologische Briefe.

²⁾ Péligot, *Annal. de Chim. et de Phys.*, [2] T. LXVII, p. 113.

eine heisse gesättigte Lösung von Baryhydrat mit Stärkeucker mischt, welcher bei $+100^{\circ}$ in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Wird die Erhitzung fortgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und giebt dann nach Neutralisation mit einer Säure schwarzbraune Niederschläge mit basischem und neutralem essigsäuren Blei und mit schwefelsäurem Kupferoxyd. Salzsäure fällt daraus schwarze, dem Humus ähnliche Flocken, die in ihrer Zusammensetzung sich von der des Stärkeuckers durch ein minus von 7 At. Wasser unterscheiden. Diese braune Substanz ist Péligot's Melasinsäure. Sie stimmt mit Svanberg's Japonsäure ($C_{24}H_{10}O_{10}$) in der Zusammensetzung überein, löst sich aber in Alkohol leicht auf, was mit dieser nicht stattfindet. Neben diesen beiden Säuren bildet sich bei der Einwirkung der Alkalien auf Stärkeucker noch ein flüchtiger Stoff, welcher Silbersalz mit Leichtigkeit reducirt.

Wp.

Melasse (vergl. der Art. Zucker) heisst der bei der Darstellung des Rohzuckers aus dem Zuckerrohrsafte nebenbei gewonnene Syrup. Wenn der ausgepresste Saft gehörig geläutert und eingekocht ist, bringt man ihn in grosse hölzerne Kufen, in welchen man die Krystallisation des Rohzuckers durch öfteres Rühren befördert. Die krystallisirte Masse wird darnach in Fässer gethan, deren Dauben nicht völlig schliessen. Die durch die Zwischenräume abfließende Flüssigkeit ist die Melasse. Sie ist dickflüssig, braun und hat einen süßen Geschmack, in dem man jedoch auch etwas Salziges bemerkt. Nach Bouchardat sind die im Handel vorkommenden Melassen Gemenge von unverändertem Rohrucker und Traubenucker mit zwei Arten von unkrystallisirbarem Zucker. Sie enthalten überdies den größten Theil der in dem aus den Pflanzen ausgepressten Saft enthaltenen Salze, oder solcher, die sich erst bei der Bearbeitung desselben bilden, nämlich essigsäures Kali und essigsäuren Kalk, Chlorkalium, schwefelsäures Kali, phosphorsäuren Kalk, Kieselerde.

Der Saft des Zuckerrohrs scheint im frisch gepressten Zustande nur krystallisirbaren Zucker zu enthalten. Die Melasse entsteht erst im Laufe der Fabrikation vielleicht durch Einfluss von Säuren, welche sich dabei bilden. Auch die Salze scheinen dabei mitzuwirken, wenigstens vermehrt sich die Menge der Melasse, wenn das Zuckerrohr auf frisch gedüngtem Boden gebaut ist, welcher viele Salze enthält. Ferner varürt die Menge der Melasse je nach dem mehr oder minder günstigen Klima, in welchem das Zuckerrohr wächst. In sehr warmen Gegenden, wo dasselbe immer vollkommen reifen kann, giebt es weniger Melasse als in kalten, welche der Cultur weniger günstig sind.

In den Colonien wird ein großer Theil der Melasse zur Bereitung des Rums gebraucht. Die beim Runkelrübenzucker gewonnene ist so reich an Salzen und deshalb von so schlechtem Geschmack, dass sie auch fast nur zur Gewinnung von Branntwein dienen kann.

Wp.

Melathin s. Therythrin.

Melen I., Melensulphid s. Ueberschwefelblausäure.

Melen II. Der feste Kohlenwasserstoff, welcher sich bei der trocknen Destillation von Wachs bildet, und früher von Ettling u. A. für

identisch mit dem Paraffin (von Reichenbach) gehalten ward, ist nach Brodie verschieden von Paraffin; er entsteht aus dem Myricin des Wachses (s. Myricin, Verwandlungen durch Erhitzen).

Fe.

Melilith syn. mit Gehlenit.

Melilothencampher syn. mit Cumarin.

Melinum syn. mit Kadmium.

Melis nennt man in der Zuckerraffinerie eine Art von Hutzucker, welche hinsichtlich ihrer Reinheit in der Mitte zwischen dem sogenannten Lumpenzucker und der Raffinade steht.

Wp.

Melissenöl ist ein ätherisches Oel, welches man durch Destillation des Melissenkrauts, von *Melissa officinalis*, mit Wasser erhält. Die Ausbeute ist sehr gering, nach Dehne beträgt sie nur $\frac{1}{1920}$ vom Gewicht des Krauts. Das Oel ist leichtflüchtig, blassgelb, mit der Zeit dunkler werdend. Es hat den sehr angenehmen citronenartigen Geruch der Pflanze. Specif. Gew. = 0,975. In der Kälte scheidet sich ein Stearopten daraus ab. Salpetersäure, in das Oel getropfelt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag und verwandelt dasselbe zuletzt in ein dunkelbraunes Harz. Es soll öfters verfälscht werden mit Citronöl und dem Oele von *Dracocephalum Moldavica*.

Wp.

Melissin. Ein der Reihe der Alkohole ($C_m H_{m+1} O + HO$) angehörender Körper, von Brodie ¹⁾ 1848 zuerst dargestellt.

Die Zusammensetzung ist: $C_{60} H_{61} O \cdot HO$.

Das Melissin bildet sich bei der Verseifung des Myricins, indem dieses unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt in Palmitinsäure und Melissinalkohol (s. Myricin).

Um Melissin darzustellen, wird Myricin mit Kali verseift, die verseifte Masse in Wasser gelöst, und mit Chlorbaryum gefällt; wird nun das getrocknete Barytsalz mit Aether ausgezogen, so scheidet sich beim Erkalten unreines Melissin daraus ab. Wird das unreine Product in Aether gelöst, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein reineres Melissin ab; will man es ganz rein haben, so muss man die noch warme Flüssigkeit durch einen warmen Wasserbadtrichter abfiltriren, sobald sich nur wenig Melissin abgeschieden hat. Das Product ist rein, die Ausbeute aber sehr gering. Es ist daher vortheilhafter, die rohe Myricinseife mit Wasser und Salzsäure zu kochen, das abgeschiedene Fett auszuwaschen und aus siedendem Alkohol zu krystallisiren; beim Erkalten der Lösung scheidet sich hauptsächlich unreines Melissin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder gereinigt wird; um die letzten Spuren fremder Substanzen abzuschneiden, wird das Melissin zuletzt noch aus rectificirtem Steinkohlentheeröl krystallisirt, in der Lösung bleibt hier ein fremder Körper, der von dem Melissin sich schwer trennt, ihm ähnlich und mit ihm gleich zusammengesetzt, aber nicht weiter untersucht ist.

Das Melissin hat einen seidenartigen Glanz, es schmilzt bei 85°, beim Erkalten wird es krystallinisch, und zeigt dann Streifen parallel der Richtung, in welcher die Abkühlung erfolgte.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 71, S. 147.

Verwandlungen des Melissins. Bei einer ziemlich hohen Temperatur wird das Melissin verflüchtigt, hierbei geht ein Theil desselben unverändert über, ein Theil wird unter Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff in festen Kohlenwasserstoff verwandelt.

Lässt man Chlorgas auf geschmolzenes Melissin einwirken, so geht Salzsäure fort, und es verwandelt sich in einen harzartigen durchsichtigen Körper, in Chlormelal $C_{60} \left\{ \begin{array}{l} H_{44,5} \\ Cl_{14,5} \end{array} \right\} O \cdot HO$, d. i. die dem Chloral analoge Chlorverbindung des für sich nicht bekannten Melissinaldehydes $C_{60}H_{59}O \cdot HO$; es sind hier 2 Äquivalente Wasserstoff des Alkohols ausgeschieden, ohne durch Chlor ersetzt zu seyn.

Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich, wenn man sie kalt auf fein vertheiltes Melissin einwirken lässt, damit ohne es zu zersetzen, es bildet sich wahrscheinlich ein schwefelsaures Salz des Melissyloxyds.

Wenn man Melissin mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kalk vorsichtig erhitzt, so wird es unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt, und es bildet sich Melissinsäure. Am besten verfährt man so, dass man das Gemenge von Kali-Kalk und Melissin in eine lange Verbrennungsröhre bringt und diese mittelst Korke in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, so dass beim Erhitzen der letzteren das Gemenge wie im Luftbade erhitzt wird. — Durch Zerlegung des gebildeten melissinsauren Salzes mit Wasser und Säure erhält man die Melissinsäure, deren Zusammensetzung $HO \cdot C_{60}H_{59}O_3$ ist; sie schmilzt bei 88° — 89° , und zeigt sich beim Erkalten sehr krystallinisch, sie ist in Alkohol löslich. Wird die alkoholische Lösung dieser Säure mit überschüssigem Ammoniak, und dann kochend mit einer heissen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist versetzt, so fällt melissinsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{60}H_{59}O_3$, nieder. Fe.

Melissinsäure s. Melissin.

Mellan (Mellan, Liebig) nennt Berzelius ein in Verbindung mit verschiedenen Körpern, namentlich mit Metallen, sowie auch isolirt darstellbares Radical von der Formel C_6N_4 . Dasselbe wurde von Liebig (1829) entdeckt.

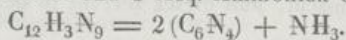
Mellan, sowie Verbindungen dieses Radicals bilden sich aus sehr verschiedenen Stoffen, aber immer nur durch die Einwirkung der Wärme. Für sich erhält man das Mellan durch gelindes Glühen von sogenanntem Schwefelcyan und den Schwefelcyanverbindungen der flüchtigen Metalle, wie Schwefelcyanquecksilber, Schwefelcyanammonium, ferner durch starkes Erhitzen von Melamin, Ammelin, Ammelid und Melam, welche sämmtlich als aus den Elementen von Cyansäure und Ammoniak unter Austreten von Wasser entstanden gedacht werden können. Das Schwefelcyan geht, wenn es bei starker Hitze aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, z. B. aus Schwefelcyankalium durch Chlor bei Glühhitze, in Mellan und andere Producte über. Auch beim Glühen von Chlorcyanamid oder Schwefelmellanwasserstoffsäure bleibt Mellan im Rückstand. In Verbindung mit Kalium erhält man Mellan beim starken Erhitzen von Ferrocyankalium mit Schwefel, sowie beim

Schmelzen von Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer oder Antimonchlorür.

Die Geschichte des Mellans und der Mellanverbindungen war in neuerer Zeit Gegenstand lebhafter Discussionen, welche die von Liebig zuerst aufgestellte und durch Versuche begründete Ansicht, dass das Mellan (C_6N_4) ein salzbildendes Radical sey, welches in Verbindung mit verschiedenen Metallen, sowie mit Wasserstoff dargestellt und von einem Metall auf ein anderes durch doppelte Zersetzung übertragen werden könne, nur noch fester begründet haben.

Die Grundlage der Formeln sämtlicher Mellanverbindungen ist die Beobachtung Liebig's, dass das freie Mellan sowohl, als auch die Mellanverbindungen beim Verbrennen mit Kupferoxyd ein Gasgemenge liefern, welches auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickstoffgas enthält. Die Theorie selbst, dass nämlich diese Verbindungen ein aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes Radical enthalten, ist von dieser Beobachtung unabhängig, weil sie sich auf andere Thatsachen stützt. Ergäben daher nach den neueren Mitteln der Gasanalyse ausgeführte Versuche, dass die Mellanverbindungen beim Verbrennen Kohlensäure und Stickstoff in einem anderen Verhältniss liefern, so würde wohl ihre Formel sich damit ändern müssen, aber nicht die Ansicht über die Constitution der Verbindungen.

Hinsichtlich einer anderen Frage, ob nämlich dieses Radical für sich darstellbar sey, sind die Ansichten der Chemiker noch getheilt; Laurent und Gerhardt ¹⁾ glauben durch die Analyse bewiesen zu haben, dass der nach verschiedenen Methoden dargestellte, Mellan genannte Körper die Formel: $C_{12}H_3N_9$ besitze, wonach er also die Elemente von 2 Aeq. Mellan und 1 Aeq. Ammoniak enthalten würde:



Es ist nun aber von Liebig hervorgehoben worden, dass der durch Glühen der verschiedenen Verbindungen erhaltene Rückstand alle Verunreinigungen enthalte, welche in den angewandten Materialien enthalten waren, und da derselbe durch Auflösen und Krystallisation nicht gereinigt werden könne, so sei der Analyse desselben wenig Werth beizulegen. Da ferner zur Entstehung des Mellans eine sehr bedeutende Hitze erforderlich sei, welche von dem Zersetzungspunkt desselben nicht sehr weit entfernt ist, so sei es nicht leicht, diesen Punkt so zu treffen, dass aller Wasserstoff aus dem Product entfernt bleibe. Mit ungleich größerer Sicherheit kann man aus dem Umstande auf die Abwesenheit von Wasserstoff in dem isolirten Mellan schließen, dass es aus wasserstofffreien Körpern dargestellt werden kann; so erhält man es aus wasserfreiem Schwefelcyankalium durch Behandlung mit trockenem Chlorgas bei Glühhitze, oder auch durch Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber.

Man hat daher bei dem freien Mellan stets einen Unterschied zu machen, zwischen dem rohen Mellan, welches reines Mellan vermengt mit anderen Stoffen enthält und zu den meisten im Folgenden beschriebenen Versuchen ebenso gut dient wie reines Mellan, und dem reinen Mellan.

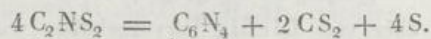
Rohes Mellan. Man stellt es am einfachsten durch Erhitzen

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XIX, p. 89.

von getrocknetem sogenannten Schwefelcyan dar, welches seiner Zusammensetzung nach als ein Gemenge von Schwefelcyan, Schwefelcyanwasserstoff und Wasser in verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden kann. Man hält die Temperatur anfangs nicht höher, als zur Austreibung des Schwefels erforderlich ist; am besten nimmt man die Operation in einem offenen Gefäß vor, so dass die gasförmig entweichenden Producte sogleich verbrennen. Zuletzt bedeckt man den Tiegel mit dem Deckel und erhitzt bis zum Glühen; doch ist übermäßige Hitze, in welcher am Boden zusammengesinterte Klumpen entstehen, zu vermeiden. Ein gutes Präparat ist hellgelb und wenig grau gefärbt.

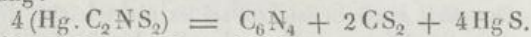
Auch beim gelinden Glühen von Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas erhält man Mellan, vermengt mit Chlorkalium. Am besten vermischt man feingepulvertes krystallisirtes Schwefelcyankalium mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Kochsalzes, bringt das Gemenge in eine Porcellanröhre und leitet, anfangs bei gelindem Erwärmen, getrocknetes Chlorgas darüber. Der Zusatz von Kochsalz bezweckt eine gröfsere Vertheilung des Schwefelcyankaliums, weshalb auch die Hitze nicht so hoch steigen darf, dass dieses schmilzt, wodurch dem Chlorgas weniger Berührungspunkte dargeboten würden. In dem Maafse als das Schwefelcyankalium zersetzt wird, verstärkt man die Hitze, bis zuletzt die Röhre rothglüht. Es verflüchtigen sich hierbei Chlorschwefel und Chlorcyan, die man in der abgekühlten Vorlage auffangen kann. Der Rückstand in der Röhre enthält Mellan vermengt mit Chlorkalium und Chlornatrium, die man durch Auskochen mit Wasser trennt. Das ausgewaschene Mellan wird getrocknet und gelinde geglüht.

Durch das Chlor wird hierbei das Schwefelcyan aus dem Schwefelcyankalium frei gemacht, und dieses zerfällt in der Wärme nach der Gleichung:



Schwefelcyan. Mellan.

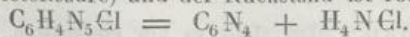
In ähnlicher Weise findet die Zersetzung der Schwefelcyanmetalle statt, nur dass in diesem Falle, statt freien Schwefels, ein Schwefelmetall gebildet wird, welches, wenn es flüchtig ist, ausgetrieben wird und Mellan hinterlässt; so zersetzt sich das Schwefelcyanquecksilber nach der Gleichung:



Schwefelcyanquecksilber. Mellan.

Das wasserhaltige sogenannte Schwefelcyan, liefert auch ein wasserstoffhaltiges Product. Wie das Auftreten von Chlorcyan bei der zweiten Darstellungsweise zeigt, finden noch secundäre Zersetzungen bei derselben statt.

Da bei der Darstellung des rohen Mellans nach den vorhergehenden Methoden zur Entfernung des ganzen Schwefelgehaltes eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so ziehen Laurent und Gerhardt es vor, das Chlorcyanamid durch Erhitzen zu zersetzen. Es sublimirt hierbei Salmiak (außerdem entweicht, nach Gerhardt und Laurent, freie Chlorwasserstoffsäure) und der Rückstand ist rohes Mellan:

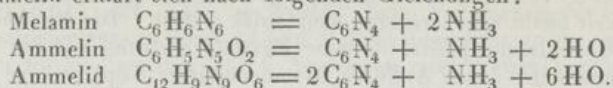


Chlorcyanamid. Mellan.

Da hierbei freie Chlorwasserstoffsäure auftritt, so enthält der

Rückstand, nach Laurent und Gerhardt, noch die Elemente von Ammoniak.

Die Bildung des Mellans beim Erhitzen von Melamin, Ammelin und Ammelid erklärt sich nach folgenden Gleichungen:



Das rohe Mellan besitzt je nach den zu seiner Darstellung verwendeten Materialien, und je nach der Temperatur, eine zwischen hellgelb und braungelb schwankende Farbe; der Kohlenstoffgehalt desselben zeigt zwischen 2 und 3 Procent schwankende Unterschiede. An kalte Kalilauge giebt dasselbe Mellanwasserstoffsäure ab, und der Rückstand ist hierauf reineres Mellan. Bei der Zersetzung des rohen Mellans durch starkes Glühen zeigen indessen die letzten Portionen des hierbei auftretenden Gasgemenges das richtige Verhältniss von 3 Vol. Cyangas (durch Kali absorbirbares Gas) auf 1 Vol. Stickstoffgas, und beim Verbrennen mit Kupferoxyd erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickstoffgas (Liebig¹⁾). Laurent und Gerhardt haben das rohe Mellan (erhalten durch Glühen von Chloreycyanamid, Ammelin, Ammelid und sogenanntem Schwefelcyan) analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	12	35,8	35,7 — 36,8
Wasserstoff	3	1,5	1,7 — 1,8
Stickstoff	9	62,7	— —

Das reine Mellan erhält man beim Erhitzen von Einfach-Mellanquecksilber, bis alles Quecksilber abdestillirt und das sich entwickelnde Gas zu $\frac{3}{4}$ von Kalilauge absorbirt wird.

Es ist ein hellgelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich ist. Von Kalilauge und von Salpetersäure wird es in der Wärme unter Zersetzung gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder fallen (Liebig).

Das reine Mellan wurde nie analysirt; aus den angeführten Gründen schließt man, dass es zusammengesetzt ist aus:

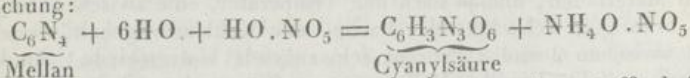
6 Aeq. Kohlenstoff	450	39,13
4 „ Stickstoff	700	60,87
1 „ Mellan	1150	100,00

Verwandlungen des Mellans. 1) Durch Erhitzen für sich. Bei einer Temperatur, in welcher das grüne Bouteillenglas weich wird, zerfällt das Mellan in 3 Vol. reines Cyangas und 1 Vol. Stickstoffgas (Liebig). Außerdem tritt hierbei Blausäure auf (Völkel). Das aus Ammelid oder Chloreycyanamid dargestellte rohe Mellan entwickelt beim Erhitzen einen Geruch nach Blausäure und Ammoniak; bis zu Ende zeigen sich außerdem Nebel, welche sich zu einem gelben Beschlag verdichten (Laurent und Gerhardt).

2) Beim Erhitzen in trockenem Chlorgas giebt das Mellan einen weissen, flüchtigen Stoff, welcher einen reizenden Geruch besitzt und die Augen heftig angreift.

¹⁾ Annalen der Pharm., Bd. X, S. 5.

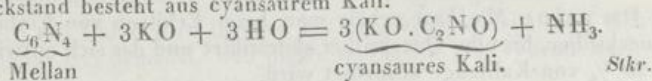
3) Durch Salpetersäure. Kocht man Mellan mit concentrirter Salpetersäure, so löst es sich allmählig unter Aufbrausen auf, und aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von Cyanylsäure, meistens gemengt mit Cyanursäure, aus. In der Flüssigkeit bleibt salpetersaures Ammoniak gelöst. Die hierbei entstehende Cyanylsäure besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure, und wird durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure in letztere Säure verwandelt. Diese Zersetzung des Mellans wird durch die Gleichung:



dargestellt. Da die Salpetersäure hiernach keinen Sauerstoff abgibt, so ist es auffallend, dass sie nicht durch andere Säuren ersetzt werden kann; die stets stattfindende Gasentwicklung rührt von secundären Zersetzungen her.

4) Durch Kalilauge. Das rohe Mellan löst sich beim Kochen mit Kalilauge leicht unter Entwicklung von Ammoniak auf, und bei mehrmals wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser scheiden sich endlich bei gehöriger Concentration der Lösung Krystallnadeln von cyamelursaurem Kali (s. d. Art. im Suppl.) aus, zu welchen beim Erkalten die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Flüssigkeit enthält außerdem Ammelid gelöst, welches durch Neutralisation der Mutterlauge mit Essigsäure gefällt werden kann (Henneberg).

Beim Schmelzen von Mellan mit Kalihydrat entweicht Ammoniak; der Rückstand besteht aus cyansaurem Kali.



Mellanverbindungen. Das freie Mellan vereinigt sich beim Erhitzen mit Kalium unter Feuerentwicklung zu Mellankalium; es treibt beim Erwärmen aus Jod-, Brom- und Schwefelcyankalium das Radical unter Bildung von Mellankalium aus. Die Verbindungen des Mellans mit den Alkalimetallen sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Weingeist, die mit den Erdmetallen lösen sich schwer in reinem, noch schwerer in salzhaltigem Wasser, und die Verbindungen mit den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich. Den in Wasser löslichen Mellanmetallen entziehen Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure das Metall und machen Mellanwasserstoffsäure frei, welche indessen eine gewisse Menge des Metalls hartnäckig zurückhält. Die Mellanmetalle nehmen, wenn sie aus wässriger Lösung sich abscheiden, meistens Krystallwasser auf, welches sie zum Theil erst in Temperaturen über 100° verlieren. Man bereitet die unlöslichen Mellansalze meistens aus dem Kaliumsalz, dessen Darstellung in dem Folgenden beschrieben ist.

Mellanammonium wird aus Mellanbarium durch Zersetzung mit kohlensaurem Ammoniak in Lösung, und durch Abdampfen daraus in Krystallen erhalten, welche dem Mellankalium vollkommen gleichen. Das Salz enthält Wasser, welches bei erhöhter Temperatur entweicht; bei stärkerer Hitze entwickelt sich Ammoniak und der gelbe Rückstand liefert ähnliche Producte wie die Mellanwasserstoffsäure (Liebig).

Mellanbarium fällt auf Zusatz von Mellankalium zu Chlorba-

riumlösung als dicker weißer Niederschlag, der in vielem kochenden Wasser sich löst und beim Erkalten in durchsichtigen kurzen Krystallnadeln sich wieder abscheidet. Diese enthalten 6 Aeq. Wasser, wovon 5 Aeq. (20,9 Proc.) bei 130° entweichen.

Mellanblei (Pb. $C_6N_4 + 5HO$). Beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Mellankalium fällt es als ein weißes Pulver nieder, welches durch Auskochen mit Wasser von anhängendem Kalisalz befreit wird. Getrocknet bildet es weiße, schwere Massen. Es verliert bei 100° 11,1 Proc. (3 Aeq.), und bei 120° im Ganzen 14,1 Proc. (4 Aeq.) Wasser. Erhitzt man es höher, so entwickelt sich Wasser, Ammoniak und Blausäure, später erscheint ein weißes Sublimat, wobei der Rückstand anfangs gelb, zuletzt rothbraun und mit Bleikörnern durchsät ist (l. Gmelin ¹).

Mellancalcium wird durch doppelte Zersetzung als dicker, weißer Niederschlag erhalten, welcher leichter als das Strontiumsalz in Wasser löslich ist, und leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aequivalente Wasser, wovon 3 Aeq. (18,1 Proc.) bei 120° entweichen.

Mellankalium: K. $C_6N_4 + 5HO$. Es ist schon erwähnt worden, dass dieses Salz beim Erhitzen von Mellan mit Kalium wasserfrei erhalten wird; man beobachtet hierbei stets eine Entwicklung von Ammoniak, welche durch die Verunreinigungen des rohen Mellans bedingt ist. Auch beim Schmelzen von Mellan mit Jod- oder Bromkalium entsteht Mellankalium, sowie beim Glühen von Schwefelcyankalium mit Mellan, Melam, Schwefelcyaneisen, Schwefelcyankupfer oder Antimonchlorür.

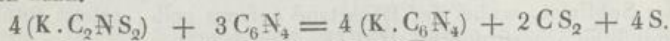
Da dieses Salz gewöhnlich den Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen Mellanverbindungen bildet, so soll die Bereitung desselben nach verschiedenen Methoden ausführlicher beschrieben werden.

1) Aus Schwefelcyankalium und rohem Mellan. Man bringt in einer tubulirten Retorte trockenes Schwefelcyankalium zum Schmelzen (am besten kleine Mengen über der Spirituslampe), und trägt unter Verstärkung des Feuers allmähig rohes Mellan (den durch Glühen von sogenanntem Schwefelcyan erhaltenen Rückstand) in kleinen Portionen ein. Bei jedesmaligem Zusatz beobachtet man eine starke Gasentwicklung, und neben freiem Schwefel zeigen sich Schwefelkohlenstoff und ammoniakalische Dämpfe. Hat man $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ von dem Gewicht des angewandten Schwefelcyankaliums an rohem Mellan eingetragen, wodurch die Masse ziemlich dickflüssig geworden ist, so erhöht man die Temperatur so weit, dass die Masse sich in schwach glühendem ruhigen Fluss befindet, und erhält sie darin, so lange sich noch entzündliches, beim Verbrennen nach schwefeliger Säure riechendes Gas entwickelt, und bis in dem Gasmengenge Cyangas auftritt. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse bilden sich darin, bei einer weit über dem Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums liegenden Temperatur, eine Menge feiner, sternförmig gruppirter Krystallnadeln von Mellankalium. Nach vollständigem Erkalten wird die Masse mit siedendem Wasser übergossen, die Lösung abfiltrirt und nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, wobei zuweilen ein schleimiger Stoff (Schwefelmellwasserstoffsäure?) in geringer Menge sich abscheidet, im Wasserbade concen-

¹) Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 252.

trirt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem krystallinischen Brei von wasserhaltigem Mellankalium. Gefärbte Krystalle reinigt man am besten durch Umkrystallisiren unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und etwas Thierkohle. Vor dem Erkalten wird die zugesetzte Essigsäure wieder mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Die Krystalle werden am besten mit Weingeist abgewaschen, und hierdurch zugleich das in der Mutterlauge noch gelöste Salz gefällt (Liebig ¹).

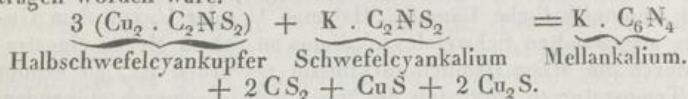
Bei dieser Darstellung scheidet das Mellan zuerst das Schwefelcyan ab, welches letztere wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellan zerfällt, wodurch eine neue Menge von Schwefelcyankalium zersetzt werden kann.



Schwefelcyankalium Mellan Mellankalium.

2) Aus Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer. Statt bei der vorhergehenden Methode das rohe Mellan vorher für sich darzustellen, kann man auch zu 3 Theilen trockenem Schwefelcyankalium, welches in einem eisernen Gefäß zum Schmelzen erhitzt ist, 2 Theile gut getrocknetes Halb-Schwefelcyankupfer (welches aus Schwefelcyankalium mit einer Mischung von Kupfervitriol und Eisenvitriol gefällt und in einer offenen Schale bis zum Braunwerden erhitzt wurde) in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren bringen, wobei jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen, durch Entwicklung von Schwefelkohlenstoff veranlasst, entsteht, welcher sich sogleich entzündet. Zuletzt verstärkt man die Hitze, bis der Boden des Gefäßes rothglüht, und erhält diese Temperatur, so lange noch Schwefelkohlenstoff wegeht. Ist diese Entwicklung beendigt, so setzt man auf je 16 Unzen Schwefelcyankalium, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Unzen feingeriebes und frisch geglühtes kohlensaures Kali zu, wodurch die dicke breiartige Masse dünnflüssiger wird, und eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure stattfindet. Sobald die Masse ruhig schmilzt, ist die Operation beendigt; nach dem Erkalten laugt man, wie bei dem ersten Verfahren, mit Wasser aus.

Es zersetzt sich bei diesem Verfahren das Schwefelcyankupfer in Mellan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelkupfer, und das freiwerdende Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium, wie wenn es direct eingetragen worden wäre.



Da sowohl Schwefelcyankupfer (nach Liebig), als auch Schwefelcyankalium frei von Wasserstoff und Sauerstoff erhalten werden kann, so ergiebt sich aus dieser Darstellungsweise auf das Bestimmteste, dass das beim Schmelzen entstandene Mellankalium keines von diesen Elementen enthält. Inwiefern der Zusatz von kohlensaurem Kali die Ausbeute an Mellankalium vermehren kann, lässt sich nach obiger Zersetzungsgleichung nicht erkennen. Uebrigens erhält man auch ohne Anwendung von kohlensaurem Kali reichliche Mengen von Mellankalium aus der geschmolzenen Masse.

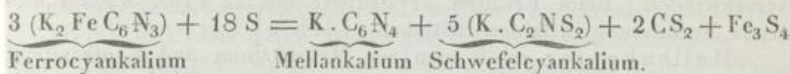
3) Aus Blutlaugensalz mit Schwefel. Auf eine vortheil-

¹) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LXI, S. 262.

hafte Weise lässt sich Mellankalium durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Schwefel bereiten. Man vermischt 1 Theil geröstetes Blutlaugensalz mit $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefel und schmilzt beide in gelinder Hitze, bis alles Cyankalium des Ferrocyankaliums in Schwefelcyankalium verwandelt ist. Man verstärkt hierauf die Hitze und glüht bis die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff aufhört, und das entweichende Gas mit der röthlichen Flamme des Cyans verbrennt. Auch soll es, nach Liebig, vortheilhaft seyn, 5 Proc. des angewandten Blutlaugensalzes an kohlen-saurem Kali zuzusetzen, wodurch die steifgewordene Masse wieder in Fluss geräth.

Auf diese Weise erhielt Gmelin zuerst zufällig Mellankalium, Liebig beschrieb hierauf obige Methode.

Die Erklärung des Vorganges kommt mit der vorhergehenden überein, insofern anfangs Schwefelcyaneisen neben Schwefelcyankalium gebildet wird, welches erstere sich in der Glühhitze unter Freiwerden von Mellan ähnlich wie das Schwefelcyankupfer zersetzt. Das freiwerdende Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium auf die früher beschriebene Weise. Es bleibt hierbei eine bedeutende Menge von Schwefelcyankalium übrig, welche man durch Behandlung mit Weingeist von dem Mellankalium trennt und als Nebenproduct gewinnt. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:

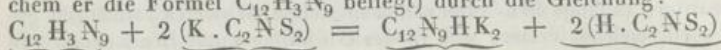


Das Mellankalium stellt im glühend geschmolzenen Zustande eine gelbliche klare Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer von sternförmig gruppirtten Nadeln gebildeten Masse erstarrt, in deren Innerem sich mit Nadeln angefüllte Höhlungen bilden. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Mellankalium in wasserhaltigen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche an der Luft bald verwittern und ihren Glanz verlieren. Es besitzt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction. In Alkohol ist es unlöslich; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Weingeist augenblicklich getrübt, und beim ruhigen Stehen scheiden sich Krystalle ab. Das aus wässriger Lösung krystallisirte Mellankalium enthält 5 Aeq. Krystallwasser (25,4 Proc.), wovon $\frac{1}{3}$ bei 120°, und der Rest bei 150°, oder nach dem Schmelzen unter schwachem Aufblähen weggeben. In verschlossenen Gefäßen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt das Mellankalium Stickstoffgas und Cyangas, unter Hinterlassung von Cyankalium. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt sich das Mellankalium, und bildet dabei neben cyansaurem Kali noch ein schwerlösliches Kalisalz. Platingefäße werden von schmelzendem Mellankalium stark angegriffen. Mit chlorsaurem Kali zusammen geschmolzen, verpufft es unter Feuererscheinung und bildet Chlorkalium, cyansaures Kali und ein aus Wasser in perlglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Von Salpeter wird es anfangs beim Zusammenschmelzen nicht zersetzt, allmählig aber in cyansaures Kali verwandelt. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Mellankalium, so entsteht ein weißer, schleimiger Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser nicht chlorfrei erhalten werden kann; derselbe löst sich in Ammoniak unter Gasentwicklung.

Die Zusammensetzung des trockenen Mellankaliums ist:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden (Liebig).
Kohlenstoff	6	27,4	25,7 — 26,1
Stickstoff	4	42,7	— —
Kalium	1	29,9	28,5
Wasserstoff	—	—	0,2 — 0,3
		100,0	

Die Formel $\text{K O} \cdot \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H O}$, welche Gerhardt und Laurent früher dem bei 180° getrockneten Mellankalium gegeben haben, würde später von ihnen zurückgenommen; neuerdings schlägt Gerhardt ¹⁾ die Formel $\text{C}_{12} \text{N}_9 \text{H K}_2$ für das Mellankalium vor, welche mit den gefundenen Zahlen ziemlich gut übereinstimmt. Er erklärt die Entstehung des Mellankaliums aus Schwefelcyankalium und Mellan (welchem er die Formel $\text{C}_{12} \text{H}_3 \text{N}_9$ beilegt) durch die Gleichung:



Mellan Schwefelcyankalium Mellankalium Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Außer diesem neutralen Mellankalium existirt noch ein anderes saures Salz, welches man erhält, wenn zu einer warmen Lösung von Mellankalium so lange Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, bis der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln der Flüssigkeit nicht wieder verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt die 22 Proc. Kalium haltende Verbindung in feinen Blättchen (Liebig).

Mellankupfer erhält man aus Mellankalium und Kupfervitriol als papageigrünen, in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Es enthält 5 Aeq. Wasser (gefunden 23,9 Proc., berechnet 26,6 Proc.) wovon $\frac{4}{5}$ bei 120° unter Schwärzung des Salzes weggehen.

Mellanmagnesium. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird auf Zusatz von Mellankalium nicht sogleich getrübt; erst nach längerem Stehen scheidet sich Mellanmagnesium in feinen, weissen, verfilzten Nadeln ab.

Mellannatrium krystallisirt in weissen, seidartig glänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Man stellt es am einfachsten durch Behandlung von Mellanbarium mit kohlen saurem Natron dar.

Einfach-Mellanquecksilber. Beim Vermischen kalter Lösungen von Sublimat und Mellankalium, scheidet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag ab; bei gelindem Erwärmen wird die Flüssigkeit unter Abscheidung eines feinen weissen Pulvers milchig; der Niederschlag enthält außer Quecksilber auch Kali. Mischt man beide Lösungen kochend zusammen, so bleibt die Flüssigkeit einen Augenblick ganz klar und trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung eines kalifreien Niederschlags.

Halb-Mellanquecksilber. Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul geben mit Mellankalium dicke flockige Niederschläge, welche beim Glühen Blausäure entwickeln, und daher Mellanwasserstoffsäure beigemischt enthalten, die durch die freie Säure der Lösung niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird beim Trocknen grau und giebt beim Erhitzen metallisches Quecksilber ab, wobei er sich wahrscheinlich in die vorhergehende Verbindung verwandelt.

¹⁾ Compt. rend. par Gerhardt et Laurent, 1851, p. 104.

Mellansilber: $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{N}_4$. Mellankalium giebt mit Silberlösung einen weißen, gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 120° wasserfrei ist. Die Zusammensetzung desselben ist:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.			
			Liebig.		Gerhardt und Laurent.	
Kohlenstoff	6	18,0	17,0	— 18,4	17,0	— 17,8
Stickstoff	4	28,0	—	—	—	—
Silber	1	54,0	53,0	—	52,2	—
Wasserstoff	—	—	0,2	— 0,3	0,4	— 0,5
		100,0				

Mellanstrontium wird wie Mellanbarium erhalten, und ist leichter als dieses löslich. Die siedende Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei.

Mellanwasserstoffsäure (Hydromellan). Auf Zusatz von Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zu der verdünnten Lösung der Mellanmetalle scheiden sich weiße Flocken aus; bei größerer Concentration der Lösung verdickt sich dieselbe zu einem weißen Brei von Mellanwasserstoffsäure. Der Niederschlag enthält indessen viel Kalium und ist richtiger als ein saures Mellansalz zu betrachten. Zersetzt man in heißem Wasser vertheiltes Mellankupfer oder Mellanblei durch Schwefelwasserstoff, und verdampft das Filtrat, so erhält man fast kaliumfreie Mellanwasserstoffsäure in weißen, undurchsichtigen Häuten (L. Gmelin). Die durch Säuren gefällte Mellanwasserstoffsäure ist in trockenem Zustande weiß, wie Kreide abfärbend, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heißem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, Aether und Oelen. Sie röthet Lackmus und gehört zu den stärkeren Säuren, insofern als sie mehrere organische Säuren aus ihren Kalisalzen austreibt. Sie löst sich mit Leichtigkeit in essigsauerm Kali und entwickelt aus trockenem Jodkalium beim Erhitzen Jod und Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen für sich giebt sie anfangs Stickstoff und Blausäure aus, später wird sie gelb und entwickelt Cyangas. Kocht man Mellanwasserstoffsäure mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure einige Stunden lang, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten sich nicht trübt und Ammoniaksalze und andere Stoffe gelöst enthält (Liebig). Die Mellanwasserstoffsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte; Zusatz von Wasser macht die Lösung milchig, es scheidet sich aber nur wenig ab (Gmelin).

In Betreff der Zusammensetzung der Mellanwasserstoffsäure weichen die Angaben der verschiedenen Chemiker bedeutend von einander ab. Liebig veröffentlichte keine Analyse der Mellanwasserstoffsäure, weil es ihm nicht gelang, dieselbe frei von Kalium darzustellen. Die durch Salpetersäure gefällte Mellanwasserstoffsäure liefs beim Verbrennen 17 Proc. Cyankalium zurück, und ist daher ein saures Kaliumsalz nach der Formel $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{N}_4 + 2 (\text{H} \cdot \text{C}_6\text{N}_4)$ zusammengesetzt. Liebig erhielt beim Verbrennen der bei 100° getrockneten Mellanwasserstoffsäure auf 100 Theile Kohlensäure 9,6 bis 7,3 Thle. Wasser (nach einer früheren Angabe 19,6 bis 27,3 Thle.). Nach der Formel $\text{H} \cdot \text{C}_6\text{N}_4$ müsste man auf 100 Thle. Kohlensäure 6,8 Thle. Wasser erhalten. Laurent und Gerhardt fanden in der aus reinem Mellankalium gefällten Säure 33,0 Proc. Kohlenstoff und 1,3 Proc. Wasserstoff. Diese

bei 180° getrocknete Säure verlor etwa 15 — 16 Proc. Wasser, als sie höher erhitzt wurde. Diese Angaben lassen sich mit der Zusammensetzung der übrigen Mellanverbindungen nicht in Uebereinstimmung bringen.

Wässrige Lösungen des Mellankaliums fällen Alaunerde- und Titanoxydsalze weifs, Chromoxydsalze bläulichweifs, Wis-muth-, Zink- und Kadmiumsalsalze weifs, Eisenoxydsalze dunkelgelb, Eisenoxydulsalze weifs, etwas grünlich, Kobaltsalze blass rosenroth, Nickelsalze bläulichweifs, Kupferoxydulsalze citronengelb, Chlorgold gelbweifs, Platinchlorid braun-gelb.

Stkr.

Mellanwasserstoffsäure s. Mellanverbindungen

Mellit s. Honigstein.

Mellithsäure¹⁾ (Honigsteinsäure), Säure im Honigstein (s. d.). Von Klaproth entdeckt, besonders von Wöhler näher untersucht. Bis jetzt nicht künstlich darstellbar.

Formel der krystallisirten Säure $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3$ (Wöhler); in dem Blei und Silbersalz C_4O_3 (Liebig und Wöhler). — Atomgewicht = 712,5.

Die Mellithsäure unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Bernsteinsäure nur durch 2 Aeq. Wasserstoff, doch hat es bis jetzt nicht glücken wollen, aus letzterer jene hervorzubringen.

Aus dem Honigstein ist die vollkommen reine Mellithsäure nur auf umständliche Weise zu erhalten: Das gepulverte Mineral wird mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak gekocht, von dem Ungelösten — Thonerde mit etwas Mellithsäure — filtrirt und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen kohlen-sauren Ammoniaks anhaltend gekocht. Das mellithsaure Ammoniak verliert beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und das saure Salz löst dann wieder etwas Thonerde auf. Um diese zu entfernen, muss die vom kohlen-sauren Ammoniak befreite Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak versetzt und von der gefällten Thonerde filtrirt werden, dann lässt man das Salz anschiefsen und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak. Es sind besondere Vorrichtungsmaafsregeln nöthig, um aus diesem Salze ein anderes ammoniakfreies Salz zu bereiten, das sich zur Darstellung der krystallisirten Säure eignet. Die Auflösung des mellithsauren Ammoniaks kann man entweder tropfenweise in einen Ueberschuss einer siedend heifsigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen lassen und den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure zersetzen, oder man muss das mellithsaure Ammoniak mit überschüssigem Baryt kochen und das Barytsalz mit Schwefelsäure digeriren (Erdmann u. Marchand), oder endlich die Ammoniakverbindung mit essigsäurem Bleioxyd fällen, den ammoniakhaltigen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzen, die saure abfiltrirte Flüssigkeit wieder mit essigsäurem Bleioxyd fällen und abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegen; wiederholt man diese

Literatur. ¹⁾ Crell's chem. Ann. 1800, Bd. I, S. 1. — Ann. der Physik, Bd. VII, S. 325, Bd. LII, S. 600. Bd. XVIII, S. 161. — Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 252, Bd. LXVI, S. 46. Journal f. prakt. Chemie Bd. XLIII, S. 129, Bd. LII, S. 432.

Operation noch einmal, so ist die abgeschiedene Flüssigkeit vollkommen frei von Ammoniak (Erdmann u. Marchand). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Mellithsäure dampft man zur Krystallisation ab, und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt erst aus ganz concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten, seidglänzenden Masse. Die Krystalle enthalten 1 At. basisches Wasser, welches bei 200° noch nicht entweicht. Sie sind luftbeständig, schmecken stark sauer, schmelzen beim Erhitzen und verbrennen an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefäße erhitzt wird sie zersetzt, der größte Theil sublimirt als Pyromellithsäure. Merkwürdig ist die Beständigkeit der Mellithsäure Säuren gegenüber. Kalte, concentrirte Schwefelsäure verändert sie nicht, von kochender wird sie gelöst; die Schwefelsäure kann ganz abgedampft werden und lässt sie unverändert zurück. Selbst von kochender rauchender Salpetersäure wird die Mellithsäure weder aufgelöst noch angegriffen. — Durch Kochen mit Alkohol wird sie in eine neue, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure verwandelt (wahrscheinlich Aethermellithsäure, s. d. Supplement).

Lp.

Mellithsaure Salze. Nur die mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser; man stellt sie am besten durch Zusammenbringen der reinen Säure mit der passenden Menge Basis dar, die unlöslichen durch doppelte Zersetzung eines mellithsauren Alkalis mit einem löslichen Salze der andern Basis, wobei man sich zu erinnern hat, dass der Niederschlag fast immer alkalihaltig ausfällt. Erhitzt man die mellithsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so destillirt mit der Schwefelsäure Pyromellithsäure über, während ein schwefelsaures Salz zurückbleibt.

Mellithsaures Ammoniumoxyd, neutrales. Durch Kochen des Honigsteins mit kohlensaurem Ammoniak zu erhalten (vergl. Mellithsäure). Unter Umständen, die noch nicht bekannt sind, kann es in zwei nicht von einander ableitbaren Formen des zwei- und zweigliedrigen Systems krystallisiren, welches seinen Grund entweder in einem Dimorphismus der Substanz, oder in einem verschiedenen Wassergehalte hat. Beide Arten halten sich, so lange sie in der Flüssigkeit sind, vollkommen glänzend und durchsichtig; die eine, von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{O}_3 + 3\text{HO}$, kann, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, aus der Mutterlauge genommen werden, nach kürzerer oder längerer Zeit wird sie jedoch auch milchweifs, welches mit einem Verluste an Wasser — wahrscheinlich 1 Aeq. — verbunden ist; die andere verliert sogleich, selbst auf feuchtem Fließpapiere oder in einem verschlossenen Glasröhrchen, ihre Durchsichtigkeit. — Beide reagiren schwach sauer. Beim Verdampfen verliert die Lösung Ammoniak und das entstehende saure Salz ist viel leichter löslich; aus seiner concentrirten Lösung scheidet sich bei Zusatz von concentrirtem Ammoniak fein krystallinisches neutrales Salz ab. Erhitzt man das Salz bis 150°, so verliert es viel Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige Körper: saures euchronsäures Ammonium-

oxyd und Paramid (s. Euchronsäure und Paramid). In höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter. — Zweifach mellithsaurer Ammoniumoxyd entsteht durch Behandeln von Paramid mit Wasser von 200° . — Dreifach mellithsaurer Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O} \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$, bildet sich, wenn man Euchronsäure mit Wasser bis 200° erhitzt. Auch durch Fällen von Kupfervitriol mit neutralem mellithsauren Ammoniak, Auswaschen des Niederschlags und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man es nach Abdampfen der sauren Flüssigkeit in Krystallen, welche dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören.

Mellithsaurer Aethyloxyd ist bis jetzt nur in Verbindung mit mellithsaurem Baryt als äthermellithsaurer Baryt bekannt (s. Aethermellithsäure, Supplement).

Mellithsaurer Baryt. Er scheidet sich bei doppelter Zersetzung als eine dicke gallertförmige Masse aus, die jedoch zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnter Lösung wird er in feinen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen bildet er eine fast silberglänzende, blättrige Masse. Dieses Salz enthält 1 Aeq. Wasser, welches erst bei ungefähr 330° weggeht.

Mellithsaurer Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3$, entsteht durch Fällen von essigsaurer Bleioxyd mit reiner Mellithsäure. Schneeweisses, schweres Pulver, das hartnäckig etwas hygroskopisches Wasser zurückhält.

Mellithsaurer Kali, neutrales: $\text{KO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 3\text{HO}$, ist ein leicht verwitterndes Salz. Es ist isomorph mit der einen Form des neutralen Ammoniaksalzes. — Aenderthalbmellithsaurer Kali: $2\text{KO} \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 9\text{HO}$. Es wird als feines Krystallpulver gefällt, wenn man zur concentrirten Auflösung des neutralen Salzes freie Mellithsäure fügt; in heißem Wasser wieder aufgelöst, krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden breiten Krystallen. — Zweifach mellithsaurer Kali: $\text{KO} \cdot 2\text{C}_4\text{O}_3 + 5\text{HO}$, wird durch Hinzufügen einer so großen Menge freier Mellithsäure zum neutralen Salze, als dieses schon enthält, dargestellt. Es bildet große durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen, und zuweilen mit Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser und wird milchweiß, ohne zu zerfallen; das letzte Atom Wasser geht erst bei Zerstörung der Säure fort.

Zweifach mellithsaurer Kali mit salpetersaurer Kali: $\text{KO} \cdot \text{NO}_3 + 4(\text{KO} \cdot 2\text{C}_4\text{O}_3) + 10\text{HO}$. Es entsteht immer als weißer krystallinischer Niederschlag, wenn die concentrirte Lösung einer der vorhergehenden Kaliverbindungen mit Salpetersäure versetzt wird. Man erwärmt die Flüssigkeit wieder und lässt es dann durch langsames Erkalten krystallisiren. Die Form ist ein unsymmetrisches, sechsseitiges Prisma, an den Enden mit Zuschärfungen versehen, die auf zwei Flächen des Prismas aufgesetzt sind. Bei 150° verliert es 6 Aeq. Wasser, die übrigen 4 Aeq. gehen erst bei Zerstörung des Salzes fort; stärker erhitzt bläht es sich stark auf und verglimmt auch bei Luftabschluss.

Mellithsaurer Kupferoxyd. Fällt man ein Kupfersalz mit mellithsaurem Kali oder Ammoniak, so wird der Niederschlag kali- oder ammoniakhaltig. — Neutrales: $\text{CuO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 4\text{HO}$. Auf Zusatz von Mellithsäure zu einer kochenden Lösung von essigsaurer Kupferoxyd entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen unter Verlust

von Säure krystallinisch wird. Lufttrocken hat er die angeführte Zusammensetzung. — Anderthalb mellithsaures Kupferoxyd: $2\text{CuO} \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 12\text{HO}$. Essigsaures Kupferoxyd und Mellithsäure werden kalt vermischt. Bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit bildet sich eine dicke, hellblaue Gallerte, woraus sich beim Stehen kleine Krystallpünktchen absondern, die allmählig zu messbaren Krystallen anwachsen. Erhitzt man mellithsaures Kupferoxyd in einer Retorte, so sublimiren gelbliche Nadeln in Blättern und ein öartiger Körper geht über. In heissem Wasser löst sich der grösste Theil, es bleibt ein dem verdickten fetten Oele ähnlicher Körper von widrigem Geruch zurück, und beim Erkalten der heissen Lösung scheiden sich gelbe Krystalle ab, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie sind fast geruchlos, schmelzbar, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Aus einem Pfunde des Kupfersalzes bekommt man nur etwa 0,5 Gr. dieses Körpers.

Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $(3\text{CuO} + \text{NH}_3\text{O}) \cdot 4\text{C}_4\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Es entsteht durch Fällen von neutralem mellithsauren Ammoniak mit Kupfervitriol. Der Niederschlag ist hellblau und voluminös, verwandelt sich aber beim Auswaschen in mikroskopische Krystalle. Bei 120° wird er grünlichblau und verliert Wasser mit Spuren von Ammoniak, er hat dann die oben angeführte Zusammensetzung. In Ammoniak löst er sich leicht und beim Verdampfen desselben schiefsen dunkelblaue, rhomboëdrische Krystalle an, die an der Luft Ammoniak verlieren und schnell grün werden.

Mellithsaure Magnesia. Beim Sättigen der Mellithsäure mit frisch gefällter kohlen-saurer Magnesia scheiden sich ölige Tropfen ab von der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 7\text{HO}$. Erwärmt man die Flüssigkeit, so werden die Tropfen trübe und verlieren 1 Aeq. Wasser; sie erstarren nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse, die in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist; aus der Lösung setzen sich beim Verdunsten concentrisch gruppirte Krystallnadeln ab. Auf Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung wird diese trübe, und nach einigen Stunden setzen sich kleine vierseitige Prismen daraus ab, die 7 Aeq. Wasser enthalten; wird mehr Alkohol hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit noch nach acht Tagen trübe, von kleinen, mikroskopischen Nadeln, die darin suspendirt bleiben und deren Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$ ist. Bei 100° verlieren diese Salze 4 Aeq. Wasser, bei 150° das mit 7 Aeq. Wasser 2 Aeq., das andere nur 1 Aeq., das letzte Aequivalent entweicht erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz zersetzt wird. (Karmrodt.)

Mellithsaures Manganoxydul: $\text{MnO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$. Mellithsäure wird mit frisch gefälltem kohlen-sauren Manganoxydul gesättigt. Die klare Flüssigkeit wird beim Erwärmen trübe, von einem sich abscheidenden weissen Pulver, das unter dem Mikroskop aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehend erscheint. In kaltem Wasser ist es leichter löslich als in heissem. (Karmrodt.)

Mellithsaures Natron. Das Salz kann mit zweierlei Wassergehalt krystallisirt erhalten werden; $\text{NaO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$ schiefst beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung in grossen, stark gestreiften und unregelmässigen Krystallen an, die sich durch einen schwachen Perl-

mutterglanz auszeichnen; $\text{NaO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 4\text{HO}$ krystallisirt in breiten, dünnen Nadeln aus einer warmen, concentrirten Lösung.

Mellithsures Nickeloxyd: $\text{NiO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 8\text{HO}$. Wird erhalten durch Sättigen von Mellithsäure mit frisch gefälltem kohlen-saurem Nickeloxyd in der Wärme. In dem Maasse als die Säure neu-tralisirt wird, scheidet sich eine grüne, ölige Masse ab, die beim Erkal-ten trübe und fester wird; man reinigt sie durch Auskneten unter Was-ser. Allmähig wird sie hart und krystallinisch, und bekleidet sich an der Oberfläche mit sehr kleinen Krystallblättchen. In Wasser ist sie schwer löslich, sehr leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100° verliert sie 4 Aeq., bis 180° noch 3 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent kann aber nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden. — $\text{NiO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Aus der Flüssigkeit, aus welcher sich das vorige Salz ausgeschieden hat, setzt sich dieses beim Verdun-ten in Form kleiner rhombischer Prismen ab. In Wasser und Säuren ist es viel leichter löslich als jenes. (Karmrodt.)

Mellithsures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3$. Mellithsures Am-moniak wird tropfenweise in einen Ueberschuss einer kochenden Auf-lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen gelassen. Mischt man die kalten Lösungen, so enthält der Niederschlag immer etwas Ammoniak. Auch freie Mellithsäure fällt essigsäures oder salpetersaures Silberoxyd. Es ist ein krystallinisch glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop in farblosen, quadratischen, gewöhnlich an den Ecken abgestumpften Ta-feln erscheint. Eine Spur Wasser wird hartnäckig noch bei 140° zurück-gehalten, aber viel weniger als 1 At. ausmachen würde; stärker erhitzt verpufft es schwach.

Mellithsures Silberoxyd-Kali wird erhalten, wenn eine durch Salpetersäure etwas saure Lösung von mellithsaurem Kali mit Silberlösung vermischt wird. Nach einiger Zeit setzen sich aus der klar gebliebenen Flüssigkeit kleine sechsseitige Prismen mit gerade an-gesetzter Endfläche ab. Sie sind durchsichtig, stark glänzend, verlieren beim Erhitzen erst Wasser, werden undurchsichtig und blähen sich darauf plötzlich mit einer Art Verpuffung zu einer langen, gewundenen Gestalt auf, die aus metallischem Silber und kohlen-saurem Kali besteht.

Mellithsaure Thonerde: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 18\text{HO}$. Bildet den Honigstein (s. d.). Von derselben Form und Zusammensetzung bekommt man dieselbe, wenn man Thonerde, welche Mellithsäure enthält, in Sal-petersäure auflöst und die durch Abdampfen concentrirte Lösung lange stehen lässt. — Alaunlösung giebt, mit mellithsaurem Ammoniak ver-mischt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der mehr Wasser und weniger Thonerde enthält. Lp.

Melon, syn. mit Mellan.

Melonwasserstoffsäure, syn. mit Mellanwasser-stoffsäure.

Menakan, Menakanit, Menak-Eisenstein, Menakerz, sind Benennungen für Titaneisen (s. d.) und Titanit (s. d.), welche von einem der Fundorte dieser Mineralien — Menakan in Cornwallis — entnommen sind. Th. S.

Mendipit, Basisches Chlorblei, Bleierz von Mendip, ist ein Mineral von der Zusammensetzung $PbCl + 2PbO$, welches in Krystallen (rhombischen Säulen) und krystallinischen Massen in den Mendiphügeln bei Churchill in Sommersetshire gefunden wird. Th. S.

Mengit (nach dem Mineralienhändler Menge) sind zwei Mineralien benannt worden, deren gewöhnlichere Namen Ilmenit (s. Titanisen) und Monagit sind. Th. S.

Menilith s. Opal.

Menispermin ¹⁾ ist ein den Alkaloiden ähnlicher Körper, welcher sich nebst Paramenispermin und einer gelben alkaloidischen Materie in der Schale der Kokkelskörner (*Menispermum Cocculus*) findet. Formel: $C_{18}H_{12}NO_2$.

Zur Darstellung desselben nimmt man entweder die Schale allein, oder verfährt, da sie schwer von dem Innern zu trennen ist, auf folgende Weise: Die Kokkelskörner werden zerstampft und in der Siedhitze mit Alkohol von 0,833 specif. Gew. ausgezogen. Den Alkohol destillirt man ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt heifs. Aus dem Filtrat schieft ein anderer Bestandtheil der Kokkelskörner, das Pikrotoxin an, wenn man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit einigen Tropfen Säure vermischt. Dasjenige, was vom heifsigen Wasser nicht aufgenommen wurde, extrahirt man mit einer sehr verdünnten Säure und schlägt den Auszug mit Ammoniak nieder. Der braune Niederschlag wird mit Wasser, welches ein wenig Essigsäure enthält, behandelt. Dabei bleibt eine schwarzbraune Materie ungelöst. Die Auflösung fällt man wieder mit Alkali. Der Niederschlag wird allmählig körnig. Durch Schütteln mit etwas kaltem Alkohol befreit man ihn von der gelben basischen Substanz, welche vielleicht ein Gemisch von Menispermin mit andern fremdartigen Materien ist, und extrahirt dann mit Aether, bei dessen Verdunstung des Menispermin zurückbleibt. Das nicht in Aether Lösliche ist Paramenispermin. Das Menispermin ist weifs, undurchsichtig, dem Cyanquecksilber ähnlich, und krystallisirt in vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Es hat keinen Geschmack und scheint auch keine bedeutende Wirkung auf den thierischen Organismus zu üben. Bei $+ 120^{\circ}$ schmilzt es, in höherer Temperatur wird es zersetzt. Von Wasser wird es nicht gelöst, wohl aber von Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und schieft aus diesen Auflösungen in Krystallen an. Concentrirte Salpetersäure bildet damit neben Oxalsäure eine gelbe Substanz. Mit Schwefelsäure giebt das Menispermin ohne Zersetzung eine krystallinische Verbindung, welche bei $+ 165^{\circ}$ schmilzt, in höherer Temperatur aber unter Zersetzung Schwefelwasserstoff entwickelt.

Das Paramenispermin ist nach den Analysen von Pelletier und Couerbe mit dem Menispermin isomerisch. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis, und bildet dabei, besonders auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Gefäfswänden, sternförmig strahlige Gruppierungen. Es schmilzt etwa bei $+ 250^{\circ}$ und läst sich in einer unten zugeschmolzenen Röhre vollständig sublimiren. Die

¹⁾ Pelletier u. Couerbe, Annal. de chim. et de phys., [2] T. LIV, p. 178.

Dämpfe bilden beim Abkühlen einen schneeartigen Niederschlag. In Wasser ist das Paramenispermin wenig löslich, ebenso in Aether, aber in absolutem Alkohol löst es sich um so leichter, je wärmer derselbe ist. Von verdünnten Säuren wird es zwar aufgelöst, aber diese werden dadurch nicht neutralisirt. Concentrirte Mineralsäuren zeigen bei + 14° nur wenig Wirkung auf das Paramenispermin, in der Hitze zersetzen sie es in verschiedene Produkte. Wp.

Menispermensäure ist eine problematische Säure, welche Boullay in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*) gefunden haben will, die aber nach ihm weder von Casaseca noch von Pelletier dargestellt werden konnte. Sie soll sich aus der alkoholischen Mutterlauge, woraus das Pikrotoxin durch Krystallisation abgeschieden worden, durch Verdunstung gewinnen lassen und einen krystallinischen Körper darstellen, der geschmacklos ist, Lackmus röthet, sich in Wasser wenig löst und mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen giebt. Wp.

Mennige s. Bleioxyd-Sesquioxyd. Bd. I, S. 826.

Menschenfett s. Fette.

Menstruum, von *mensis*, Monat; ist eine Bezeichnung für jede Flüssigkeit, die als Auflösungs- oder Extractionsmittel dient. Der Name rührt daher, dass man früher solche Flüssigkeiten sehr lange, etwa einen Monat lang, einwirken liefs. Wp.

Mensur werden die von den Apothekern vielfach benutzten Gefäße von Zinn, Porcellan oder Glas genannt, in welchen durch Striche in verschiedener Höhe und beigesezte Zahlen die Mengen von Flüssigkeiten zu erkennen sind, welche sie, bis zu einem bestimmten Punkte angefüllt, enthalten. Auf gläsernen Messuren oder Maafsgläsern werden die Striche und Zahlen am besten auf der Außenfläche eingeschliffen oder eingätzt, in Porcellanmessuren pflegt man die Striche einzubrennen, in Zinnmessuren gravirt man früher meistens die Striche und Zahlen. Die dadurch entstehenden Vertiefungen sind aber schwer zu reinigen. Deshalb werden dieselben jetzt meist vertieft in die Form geschnitten, worin das Gefäß gegossen wird, treten daher auf diesem selbst erhaben hervor. V.

Menthen. Formel: $C_{20}H_{18}$ (Walter 1). Dieser Körper ist von Walter aus dem Pfeffermünzölstearopten = $C_{20}H_{20}O_2$, welches sich besonders aus amerikanischen Pfeffermünzöl bei längerer Aufbewahrung freiwillig absetzt, in der Art dargestellt, dass er dasselbe in einer tubulirten Retorte schmelzen liefs und dann kleine Portionen wasserfreier Phosphorsäure hinzufügte, bis keine Erwärmung mehr eintrat. Das Ganze, bestehend aus zwei Schichten, wovon die obere blutroth und

1) Compt. rend. 1838, No. 15. Annal. de Chimie et de Physique 1839, Septbr., p. 83—109.

leicht beweglich, die untere aber dunkel und dicklich war, wurde destillirt und das Destillat noch zweimal über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. Vergleicht man die obigen Formeln, so ergibt sich, dass die Bildung des Menthens auf der Wegnahme von 2 At. Wasser aus dem Stearopten durch die Phosphorsäure beruht. Doch ist der Bildungsprocess vielleicht nicht so einfach, da der Rückstand immer glänzend schwarz gefärbt ist.

Das Menthen ist eine farblose, klare Flüssigkeit von erfrischem Geruch und Geschmack. Es siedet bei $+ 163^{\circ}$. Specif. Gewicht bei $+ 21^{\circ} = 0,851$. Von Alkohol, Aether, Terpentinöl und Holzgeist wird es aufgelöst, nicht aber von Wasser. Kalium zeigt keine Wirkung darauf, auch kalte Schwefelsäure nicht. Mit Salzsäure färbt sich das Menthen in der Kälte gelb, in der Hitze roth. Brom giebt damit eine violettrothe Verbindung, Jod färbt es roth. Leitet man längere Zeit Chlorgas durch Menthen, so färbt es sich unter Entwicklung von Salzsäure gelb, wird dickflüssig und schwerer als Wasser. Nachdem das Product mit einer Auflösung von kohlenurem Natron gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden, hat es die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}Cl_5$. Es sind folglich in demselben 5 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Zwei andere Chlorverbindungen erhält man durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pfeffermünzstearopten. Eine davon entspricht der Formel $C_{20}H_{18}Cl$, die andere der Formel $C_{20}H_{17}Cl$. Salpetersäure oxydirt das Menthen, doch gelingt es nicht, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Walter bekam bei längerer Einwirkung der Salpetersäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_9O_9$.

Das Menthen bildet sich auch, wenn Pfeffermünzstearopten mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt wird. Der Destillationsrückstand enthält vielleicht Menthenschwefelsäure, doch gelang es Walter nicht, diese rein darzustellen.

Wp.

Menyanthin ist ein von Brandes aus dem Biberklee (*Menyanthes trifoliata*) dargestellter Bitterstoff. Er bereitete denselben auf folgende Weise: Das zerschnittene Kraut wurde mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist durch Destillation größtentheils wieder gewonnen. Es hatte sich dabei eine harzige Masse ausgeschieden. Nachdem diese durch Filtriren entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Hefe in Gährung versetzt, um einen Zuckergehalt zu zerstören und dann auf jedes Pfund des angewandten Krautes mit 2 Unzen Bleioxydhydrat digerirt. Sie nahm dadurch eine hellgelbe Farbe an. Man filtrirte, entfernte aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und ließ in gelinder Wärme verdampfen. Es blieb ein dunkles Extract zurück, welches wiederholt mit Alkohol von 98 Proc. digerirt, eine stark bittere Tinctur gab, die, mit Thierkohle möglichst entfärbt, schwach schillerte. Im Vacuum verdampft hinterließ sie das Menyanthin als eine zähe, hygroskopische, an der Oberfläche körnige, aber nicht krystallinische, gelbliche Substanz, welche stark bitter schmeckte, in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich war. Durch Erwärmung wurde dies Menyanthin leicht braun und nahm einen andern Geschmack an. Durch Wiederauflösen in 2—3 Thln. kaltem Wasser, Filtriren

und Verdunsten liefs sich noch eine wenig bräunliche, ölig fettige Substanz daraus abscheiden. Wp.

Mephitische Luft nennt man Luft, die entweder wegen Beimengung erstickender Gasarten, z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder wegen Mangels an Sauerstoff zum Athmen untauglich ist. Wp.

Mercaptan s. Aethylsulfhydrat. Suppl.

Mercaptide }
Mercaptum } s. Aethylsulfidsalze. Suppl.

Mercurius nannten ehemals die Alchemisten alles Flüchtige. So hiefs das Quecksilber *Mercurius communis*, der Alkohol *Mercurius vegetabilis*. Gegenwärtig ist diese Benennung nur noch für das Quecksilber gebräuchlich. Wp.

Mercurius dulcis, syn. mit Calomel, s. d. Bd. II, S. 24 und Supplement.

Mercurius cinereus Blackii, Black's grauer Quecksilberniederschlag, ist ein Gemenge von kohlen-saurem Quecksilberoxydul mit *Mercurius solubilis Hahnemanni* (vergl. d. Art.), welches durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit kohlen-saurem Ammoniak erhalten wird.

Das Präparat wurde zuerst von dem englischen Chemiker Black dargestellt. Es ist hellgrau, geruchlos und schmeckt metallisch. Wp.

Mercurius cinereus Moscati. *Mercurius solubilis* der Schweden, *Moscati's*, grauer Quecksilberniederschlag, zuerst von dem Mailändischen Arzte Moscati dargestellt. Formel: Hg_2O .

Dies Präparat ist nichts anderes als Quecksilberoxydul. Es wird gewonnen, indem man fein zertheiltes Quecksilberchlorür mit kalter Aetzkali- oder Natronlauge längere Zeit schüttelt, den Niederschlag auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Jede Wärme ist zu vermeiden.

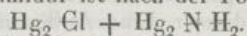
Dabei tauscht das Quecksilberchlorür sein Chlor gegen den Sauerstoff des Kalis aus, welches mit dem Chlor desselben verbunden als Chlorkalium in Auflösung bleibt. Dasselbe Präparat erhält man auch durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kalilauge.

Es stellt ein schwarzes Pulver dar, welches zuweilen einen Stich ins Olivengrüne hat und dann nach Einigen Oxyd enthält, nach Andern dennoch reines Oxydul ist. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen wird es röthlich, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt, wird dann dunkler und verflüchtigt sich ohne Rückstand, wobei es gänzlich in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt. Wp.

Mercurius cinereus Saunderi, Saunder's grauer Quecksilberniederschlag, ein jetzt fast in Vergessenheit gerathenes Prä-

parat, wurde von Dr. Saunder durch Schütteln des fein zertheilten Quecksilberchlorürs mit Ammoniak und nachheriges Auswaschen dargestellt.

Früher hielt man diesen Körper für eine Verbindung von Quecksilberchlorür, Quecksilberoxydul und Salmiak; Kane hat aber gezeigt, dass der *Mercurius cinereus Saundersi* eine Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür ist nach der Formel:



Die Zersetzung des Quecksilberchlorürs würde demnach so vor sich gehen, dass das Chlor von der Hälfte desselben mit dem dritten Wasserstoffatome eines Theils Ammoniaks Salzsäure bildet. Diese verbindet sich mit unzersetztem Ammoniak zu Salmiak, während das aus dem Ammoniak entstandene Amid mit dem aus dem Quecksilberchlorür reducirten Quecksilber zu Quecksilberamidür und dieses mit der zweiten unzersetzten Hälfte des Quecksilberchlorürs zu der fraglichen Verbindung zusammentritt.

Das Präparat stellt ein im feuchten Zustande ganz schwarzes Pulver dar, welches beim Trocknen grau, beim Anfeuchten aber wieder schwarz wird. Es verändert sich nicht an der Luft und verträgt eine Wärme von 180° Fht. ohne Veränderung. Beim Erhitzen giebt es eine Spur Wasser, viel Stickstoff und Ammoniak, dann sublimirt Calomel mit metallischem Quecksilber. Kali entwickelt zwar Ammoniak aus demselben, aber nicht vollständig.

Wp.

Mercurius phosphoratus Fuchsii ist ein jetzt nicht mehr gebräuchliches Quecksilberpräparat, welches durch Niederschläge einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure mit phosphorsaurem Natron dargestellt wurde. Je nach Beschaffenheit der Auflösung musste der Niederschlag, welcher ein weißes krystallinisches Pulver ist, phosphorsaures Quecksilberoxydul und phosphorsaures Quecksilberoxyd, oder nur eines dieser Salze enthalten.

Wp.

Mercurius praecipitatus albus; Hydrargyrum amidato-bichloratum, Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, Hydrargyrum praecipitatum album, Mercurius cosmeticus, Calx hydrargyri alba, Lac mercuriale; weißer Präcipitat, salzsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, ist ein pharmaceutisches Quecksilberpräparat, zu dessen Bereitung sich in den verschiedenen Pharmacopöen vornehmlich zwei von einander abweichende Vorschriften finden.

Die neueste Preussische Pharmacopöe (6. Aufl.) und einige andere lassen den weißen Präcipitat auf folgende Weise darstellen: Eine mit heißem Wasser bereitete Auflösung von Quecksilberchlorid wird nach dem Erkalten mit Aetzammoniak gefällt, so dass letzteres etwas vorwaltet und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Der Niederschlag wird auf ein dichtes angefeuchtetes Leinen gebracht, einige Mal mit kleinen Portionen kalten Wassers gewaschen und dann entweder gepresst oder mit einem Porcellanspathel in kleinen Häufchen auf vielfach zusammengelegtes Druckpapier gebracht und so ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Man kann auch die Sublimatlösung zu dem Ammoniak gießen und erhält alsdann ein Präparat von richtiger Beschaffenheit, dies ist aber nicht der Fall, wenn man nicht den Sublimat in der Flüssigkeit durch eine hinreichende Menge Ammoniak völlig zersetzt,

oder wenn man eine heisse Sublimatlösung zu dem Ammoniak hinzugießt.

Das Auswaschen darf nicht mit heissem Wasser geschehen, auch nicht zu lange fortgesetzt werden, weil der Niederschlag dadurch eine theilweise Zersetzung erleidet und gelblich wird.

Das Verfahren, welches die Hannoverische und ältere Preussische Pharmacopoe, so wie einige andere zur Darstellung des weissen Präcipitats vorschreiben, ist dieses: Eine Auflösung von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak (das sogenannte Alembrothsalz) in 12 Thln. heissen Wassers wird so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht. Es entwickelt sich dabei Kohlensäure unter Brausen, besonders gegen das Ende der Präcipitation. Das Sammeln und Trocknen des Niederschlags geschieht wie oben.

Auch hier darf das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Präparat dadurch zersetzt und gelblich wird, auch muss man sich bei dem Fällen vor einem zu grossen Ueberschuss des kohlen-sauren Natrons hüten, indem davon der Niederschlag ebenfalls eine gelbe Farbe annimmt. Dagegen darf man ohne Nachtheil nur halb so viel Salmiak anwenden, als vorgeschrieben ist.

Krug hat gezeigt, dass man nach dieser Vorschrift fast nie seines Ziels gewiss seyn kann. Nicht nur, dass die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlags ausübt, sondern dasjenige, was zuerst niederfällt, ist auch verschieden von dem, was sich späterhin noch ausscheidet. Jenes enthält bedeutend mehr Quecksilber, als dieses.

Duflos hat vorgeschlagen, statt des kohlen-sauren Natrons kohlen-saures Ammoniak zur Fällung anzuwenden und ist der Meinung, dass dadurch das Präparat gleichförmiger erhalten werde. Diess hat sich jedoch nach Krug's Versuchen nicht bestätigt.

Dem kohlen-sauren Natron bei der Präcipitation Aetznatron oder Aetzkali zu substituiren, ist ebenfalls nicht statthaft. Man erhält dadurch, nach Kane, ein in seiner Zusammensetzung ganz abweichendes Präparat.

Es giebt noch andere Vorschriften zur Darstellung des weissen Präcipitats. Winckler z. B. lässt ein Gemisch von gleichen Theilen Sublimat und Chlornatrium mit Aetzammoniak niederschlagen. Auch soll man, nach ihm, feingeriebenes Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung digeriren und dann das entstandene graue Oxychlorid so lange mit Aetzammoniak in Berührung lassen, bis es weiss geworden ist. Diese Vorschriften, auch wenn man gewiss wäre, dabei ein gleichförmiges und dem nach den vorhin angegebenen Methoden gleiches Präparat zu erhalten, leiden an einer unpraktischen Weitläufigkeit.

Das aus Sublimat mit Aetzammoniak dargestellte Präparat stellt nach dem Trocknen weisse zusammenhängende, etwas klingende Massen dar, die sich leicht zerreiben lassen und nichts Krystallinisches zeigen. Es schmeckt widerlich scharf metallisch und wirkt wie alle Quecksilberpräparate giftig. In Weingeist ist es unlöslich, mit Wasser gekocht wird es gelb. In dem Wasser ist Salmiak aufgelöst und mit den Dämpfen desselben entweicht Ammoniak. In Salpetersäure löst es sich ohne Entwicklung rother Dämpfe leicht auf. Auch in Salzsäure ist es löslich, Aetzende Alkalien entwickeln daraus im Kochen Ammoniak, ohne jedoch eine vollständige Zersetzung zu bewirken, und hinterlassen einen gelben

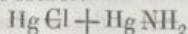
Rückstand. Jodkalium giebt mit dem weissen Präcipitat Quecksilberjodid, Ammoniak und freies Kali; Schwefelbaryum zersetzt ihn unter Bildung von Schwefelquecksilber, Ammoniak und Aetzbaryt. In einer unten zu geschmolzenen Röhre erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen, und entwickelt dabei Stickstoff und Ammoniak. Im kältern Theile der Röhre setzt sich ein Sublimat von Quecksilberchlorür an, meist etwas geschwärzt durch die Einwirkung des Ammoniaks.

Diese angeführten Reactionen dienen zur Prüfung für die richtige Beschaffenheit des Präparats.

Der aus Sublimat und Salmiaklösung mit kohlensaurem Natron gefällte weisse Präcipitat verhält sich im Ganzen eben so, doch mit dem Unterschiede, dass er bei seiner Verflüchtigung erst schmilzt und daher zum Unterschiede auch wohl schmelzbarer weisser Präcipitat genannt wird. Diese Schmelzbarkeit soll, nach Mohr, von einem Gehalte an Salmiak herrühren. Durch einen Zusatz von $\frac{1}{10}$ Salmiak lässt sich der unsmelzbare Präcipitat in schmelzbaren verwandeln und umgekehrt: wird der schmelzbare lange ausgewaschen, so verliert er seine Schmelzbarkeit zugleich mit der Entfernung des anhängenden Salmiaks.

Die Angaben über die Zusammensetzung des weissen Präcipitats, so wie die Ansichten über seine Bildung sind sehr verschieden. Mitscherlich betrachtete ihn als eine Verbindung von Salmiak mit Quecksilberoxyd nach der Formel: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HgO}$, und erklärte seine Entstehung so: 2 Aeq. Quecksilberchlorid geben mit 2 Aeq. Ammoniak unter Zersetzung von 2 Aeq. Wasser: 2 Aeq. Quecksilberoxyd und 2 Aeq. Salmiak. Von dem letzteren bleibt 1 Aeq. in Auflösung, das andere bildet in Verbindung mit den 2 Aeq. Quecksilberoxyd den weissen Präcipitat. Arbeitet man nach der zweiten Methode, indem man Sublimat und Salmiak mit kohlensaurem Natron zersetzt, so entsteht aus ersterem durch das Natron Quecksilberoxyd und Chlornatrium, während die Kohlensäure frei wird. Das Quecksilberoxyd verbindet sich alsdann mit einem Theil des vorhandenen Salmiaks und schlägt sich nieder.

Duflös hat für den schmelzbaren weissen Präcipitat die Formel: $2\text{HgCl} + \text{HgO} + \text{NH}_4\text{Cl}$ aufgestellt. Hiernach würde das kohlensaure Natron bei der Bildung des Präcipitats das Quecksilberchlorid nur theilweise in Quecksilberoxyd verwandeln und ein Quecksilberoxychlorid bilden, welches sich dann mit Salmiak verbände. Krug und Vahle haben, gestützt auf die Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen des weissen Präcipitats die Formel von Duflös verworfen und eine andere: $(\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}) + (\text{HgCl} + \text{HgNH}_2)$ dafür aufgestellt. Darnach wäre er eine Verbindung von Chlorquecksilber, Chlorammonium mit Chlorquecksilber-Quecksilberamid. Noch andere Formeln sind gegeben worden, wobei man jedoch nicht immer denselben Körper zur Analyse gehabt zu haben scheint. Inzwischen haben die Untersuchungen von Kane und Ullgren über die Natur des unsmelzbaren weissen Präcipitats Aufklärung gegeben. Diesen Chemikern zufolge kann man denselben betrachten als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid nach folgender Formel:



und der Vorgang bei seiner Bildung ist dieser: 2 Aeq. Quecksilberchlorid zerlegen sich mit 2 Aeq. Ammoniak. Von letzterem giebt 1 Aeq. soviel Wasserstoff an 1 Aeq. Quecksilberchlorid, dass dieses reducirt und Salzsäure gebildet wird, welche sich mit dem zweiten Aeq. Ammoniak zu

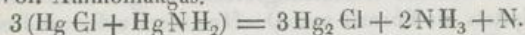
Salmiak verbindet und als solcher aufgelöst bleibt. Das aus dem Quecksilberchlorid reducirte Quecksilber verbindet sich mit dem Körper, der durch Verlust eines Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak entstanden ist und bildet Quecksilberamid. Dieses endlich tritt mit dem zweiten, unzersetzt gebliebenen Aeq. Quecksilberchlorid zusammen und bildet damit den fraglichen Niederschlag.

Die von den obengenannten Chemikern angestellten Versuche lassen über den Hergang wohl keinen Zweifel. Enthielte das weiße Präcipitat Quecksilberoxyd oder Sauerstoff, so müsste es, wenn man dasselbe in einem Strome von Salzsäuregas erhitzte, Wasser oder flüssige Salzsäure geben, enthält es aber Quecksilberamid, so wird dies nicht eintreten. Nach Ullgren verwandelt es sich wirklich durch Salzsäuregas unter Einfluss der Wärme in einen geschmolzenen, durchsichtigen Körper, der aus Salmiak und Quecksilberchlorid besteht, von Wasser oder flüssiger Salzsäure kommt aber nichts zum Vorschein.

Schwerer war es, zu beweisen, dass Stickstoff und Wasserstoff in dem Präparate nicht als Ammoniak = NH_3 , sondern als Amid = NH_2 enthalten sey. Indess wenn auch die Analyse hierüber keinen bestimmten Aufschluss zu geben vermochte, so liefs es sich doch aus dem Verhalten des Präparats in der Hitze und zu andern Körpern darthun. Wenn man nämlich weißes Präcipitat mit Aetzkali kocht, so entwickelt sich zwar, wie schon angegeben, Ammoniak, aber Stickstoff und Wasserstoff werden in dieser Form durch das Alkali nicht völlig, sondern etwa nur zur Hälfte ausgetrieben und der ausgewaschene gelbe Rückstand giebt nach dem Trocknen in der Hitze Ammoniak, Stickgas und ein Sublimat von Quecksilberchlorür und Quecksilber. Das Ammoniak ist demnach nicht fertig im weißen Präcipitat vorhanden, sondern bildet sich erst nach und nach unter Einfluss der Wärme, des Wassers und Kalis.

Ferner: kocht man weißes Präcipitat mit Wasser, so verwandelt er sich in ein kanariengelbes Pulver, das Wasser enthält Salmiak, und mit den Dämpfen desselben entweicht Ammoniak. Jener gelbe Körper enthält Quecksilberoxyd, eine Chlor- und eine Amidverbindung. In dem Maafse, wie das erstere durch Zersetzung des Wassers entsteht, tritt der Wasserstoff desselben an das Amid und bildet Ammoniak.

Beim Erhitzen bis zur Zersetzung giebt das weiße Präcipitat ein Sublimat von Quecksilberchlorür und ein Gasgemenge von 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Ammoniakgas.



Wären Stickstoff und Wasserstoff nicht als Amid, sondern als Ammoniak im weißen Präcipitat enthalten, so hätte sich nur letzteres, nicht aber zugleich Stickgas entwickeln können.

Endlich dient auch dies zum Beweise: bei der Bereitung des weißen Präcipitats enthält die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit chlorwasserstoffsäures Ammoniak. Enthält derselbe nun aber keinen Sauerstoff, so kann der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure nicht von zersetztem Wasser herrühren, sondern er kann allein von dem andern wasserstoffhaltigen Körper, dem Ammoniak, genommen seyn.

Alles diess bestätigt es, dass das weiße Präcipitat eine Amidverbindung ist, doch bleibt es immer noch ungewiss, ob die Formel desselben, wie sie von Kane gegeben ist, auch richtig die Gruppierung der Atome in demselben ausdrückt. Abstrahirt man von der gewohnten Weise, die unorganischen Verbindungen als binäre anzusehen, so würden

sich die Zersetzungserscheinungen des weissen Präcipitats auch nach einer andern Formel (Hg_2ClNH_2) ebensogut erklären lassen.¹⁾

Es ist eben schon darauf hingewiesen, dass das aus Alembrothsalz dargestellte weisse Präcipitat in der Hitze ein etwas anderes Verhalten zeigt. Ogleich dies nun wahrscheinlich von einem Gehalte an Salmiak herrührt, so fehlen doch darüber noch bestätigende Versuche und man kann die beiden Präparate vorläufig wohl noch nicht als identisch ansehen. Zieht man in Betracht, dass, nach Krug's Erfahrungen, das aus Alembrothsalz mit kohlen saurem Natron dargestellte weisse Präcipitat sehr oft eine ungleiche Zusammensetzung hat, hingegen das unschmelzbare nach der gegebenen Vorschrift stets constant ausfällt, so ist die Darstellung aus Sublimat und Ammoniak gewiss vorzuziehen. Ohnehin hat sie den Vortheil grösserer Wohlfeilheit.

Das weisse Präcipitat wird nur äusserlich in Salben gegen Flechte und andere Hautausschläge angewendet.

Wp.

Mercurius praecipitatus ruber: *Oxydum hydrargyricum*; rothes Quecksilberpräcipitat, Quecksilberoxyd. (Vergl. dieses.) Formel: HgO .

Dies innerlich und äusserlich angewendete Arzneimittel wurde ehemals dargestellt, indem man metallisches Quecksilber in gläsernen Kolben mit langen, dünnen, auch wohl an der Spitze gekrümmten Hälsen auf dem Sandbade wochenlang in einer Temperatur erhielt, wobei es eben zum Sieden kommt. Es oxydirt sich dabei allmähig durch den Sauerstoff der Luft zu einem morgenrothen Körper von schuppig krystallinischem Ansehen, welcher zerrieben den Namen *Mercurius praecipitatus per se*, d. h. ohne Beihülfe eines Fällungsmittels erzeugt, führte. Es kam hierbei ganz besonders auf Einhaltung der richtigen Temperatur an, denn der Punkt, bei welchem sich das Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Quecksilber zersetzt, liegt nicht weit von dem, wo sich diese Elemente verbinden. Aus diesem Grunde und weil das Verfahren sehr zeitraubend ist, auch viel Brennmaterial erfordert, hat man dasselbe fast überall aufgegeben, statt dessen giebt die Preussische Pharmacopöe (6. Aufl.) folgende Vorschrift zur Bereitung des Quecksilberoxyds:

Ein Pfund reines Quecksilber wird in einem gläsernen Kolben mit anderthalb Pfund Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. unter Beihülfe von Wärme aufgelöst. Dann gießt man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale mit weitem Boden und dampft zur Trockenheit ab. Die zurückbleibende Masse wird zu Pulver zerrieben und unter öfterem Umrühren mit einem Pistill so lange erhitzt, bis sich keine salpetrigsauren Dämpfe mehr entwickeln und das erkaltete Pulver gelbroth erscheint. Statt des Kolbens kann auch eine Retorte genommen und in derselben die Flüssigkeit sowohl zur Trockenheit gebracht, als auch die trockene Masse gebrannt werden.

Will man Salpetersäure ersparen, so ist es zweckmässig, die Vorschrift der *Pharmacopoea universalis* zu befolgen. Darnach wird das Quecksilber in einer Porcellanschale nach und nach mit so viel Salpetersäure behandelt, als zur Lösung desselben erforderlich ist. Man unterstützt die Reaction durch Wärme und bedeckt die Schale während desselben

¹⁾ Annal. der Chemie und Physik, Bd. XLII, S. 385. — Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XVIII, S. 135 u. 288.

mit einem umgekehrten Trichter oder mit dem abgesprengten Boden eines schadhaf gewordenen Kolbens, die convexe Seite desselben nach unten gekehrt. Nach beendigter Auflösung nimmt man die Bedeckung der Schale fort und bringt den Inhalt derselben durch rasches Abdampfen zur Trockne. Der krystallinische Rückstand wird nun mit noch einmal so viel Quecksilber sorgfältig gemischt, als aufgelöst war, und das Gemisch in der Porcellanschale selbst oder in einem emaillirten eisernen Gefäße über freiem Feuer unter öfterem Umrühren so lange gebrannt, bis es in der Hitze eine schwarzrothe Farbe angenommen, die Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen aufgehört hat und eine übergedeckte Schale sich außerhalb mit einem Anflug von Quecksilberkügelchen bedeckt.

Zum arzneilichen Gebrauche muss das Präparat nun noch fein gerieben und, um einen etwaigen Rückhalt an Salpetersäure zu entfernen, mit etwas kohlensaurem Natron digerirt werden, wonach man gehörig auswäscht und in gelinder Wärme austrocknet.

Der Vorgang bei der Bereitung des Quecksilberoxyds ist dieser: wenn Salpetersäure in der Wärme auf Quecksilber einwirkt, so tritt 1 Aeq. derselben unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas 3 Aeq. Sauerstoff an 3 Aeq. Quecksilber ab und bildet 3 Aeq. Quecksilberoxyd, welche sich mit 3 Aeq. unzersetzter Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxyd verbinden. Wird dieses Salz eingetrocknet und erhitzt, so entweicht die Salpetersäure, indem sie sich gleichzeitig zersetzt, und die Base desselben bleibt als rothes Quecksilberoxyd zurück. Anders verhält es sich, wenn entweder bei der Auflösung des Quecksilbers in der Säure keine Wärme angewandt ist, oder wenn man dem salpetersauren Quecksilberoxyd vor dem Erhitzen noch einmal so viel Quecksilber zugesetzt hat, als es schon enthält. Im ersten Falle entsteht dann nämlich salpetersaures Quecksilberoxydul. 1 Aeq. Salpetersäure tritt unter Entwicklung von Stickstoffoxyd 3 Aeq. Sauerstoff an 6 Aeq. Quecksilber ab und bildet damit 3 Aeq. Quecksilberoxydul, welche dann mit 3 Aeq. Salpetersäure sich zu einem Oxydulsalze vereinigen. Eine Mischung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilber, wie sie die *Pharmacopoea universalis* vorschreibt, kann man auch als salpetersaures Quecksilberoxydul betrachten. Wird nun salpetersaures Quecksilberoxydul oder eine solche Mischung erhitzt, so entweicht die Salpetersäure ebenfalls, aber sie tritt zuvor noch so viel Sauerstoff an das mit ihr verbundene Quecksilberoxydul oder an das blofs beigemengte metallische Quecksilber ab, dass dies dadurch in Quecksilberoxyd verwandelt wird und als solches zurückbleibt.

Das Quecksilberoxyd, wie es der Handel darbietet, hat eine verschiedenes Ansehen. Aus einem feinkörnigen Salze dargestellt, bildet es schöne, lebhaft rothe, glänzende Schuppen, welche mehr oder weniger krustenartig zusammenhängen; ein zerriebenes Salz hingegen giebt ein mattes ziegelrothes Pulver. Durch Zerreiben nimmt das Quecksilberoxyd in jedem Falle eine hellpomeranzen gelbe Farbe an. Beim Erhitzen verändert sich dieselbe, sie wird immer dunkler und geht durch Zinnoberroth beinahe ins Schwarze über. Beim Erkalten kommt das frühere Gelb wieder zum Vorschein. Es schmeckt etwas metallisch und gehört zu den heftigsten Giften. Am Lichte wird es theilweise zersetzt und in Oxydul verwandelt. Diess geschieht auch unter Wasser, In der Hitze verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, indem es gleichzeitig in seine Bestandtheile zerfällt. Etwaige Beimischungen von

Mennige, Ziegelmehl oder Eisenoxyd lassen sich hierdurch leicht entdecken, indem diese einen feuerbeständigen Rückstand bilden. In Wasser ist das Quecksilberoxyd ein wenig löslich. Die Auflösung bläut geröthetes Lackmuspapier und wird von Schwefelammonium braun gefärbt. Ammoniak verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu einem gelblichen Körper, welcher, nach Kane, aus Quecksilberoxyd und Quecksilberamid nebst Wasser besteht $= 2\text{HgO} + \text{Hg.NH}_2 + 6\text{HO}$. Von kohlensaurem Ammoniak wird es theils aufgelöst, theils in ein weißes Pulver verwandelt. Essigsäures Ammoniak und Salmiak lösen das Quecksilberoxyd ebenfalls auf, wenn sie damit digerirt werden. Die Flüssigkeit reagirt alsdann alkalisch. Chlorcalcium und Chlormagnesium werden bei Digestion mit Quecksilberoxyd ersteres theilweise, letzteres gänzlich in Oxyd verwandelt, während das Quecksilber als Chlorid in Auflösung geht. Mit Eiweiß verbindet sich das Quecksilberoxyd, wenn es damit zusammengerieben und gelinde erwärmt wird; mit Fett oder harziger Substanzen gemischt, erleidet es nach einiger Zeit eine theilweise Reduction. Das Gemisch verliert seine rothe Farbe und wird grau.

Wp.

Mercurius solubilis Hahnemanni, Hydrargyrum Oxydulatum nigrum, Nitrus ammoniacus cum oxydo hydrargyrico; basisch salpetersaures Quecksilberoxydul - Ammoniak, Hahnemann's lösliches Quecksilber, heißt ein seit 1786 von Hahnemann in den Arzneischatz gebrachtes Präparat, dessen Darstellung seitdem mancherlei Veränderungen unterworfen gewesen ist. Eine bestimmte Formel lässt sich dafür nicht aufstellen.

Die Vorschrift der Preussischen Pharmacopoe (6. Aufl.) zur Bereitung der *Merc. solub.* ist folgende: 9 Unzen 2 Drachmen frisch bereitete Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (vergl. den Art. salpetersaures Quecksilberoxydul) werden mit 2 Pfd. Wasser verdünnt. Dann tröpfele man unter beständigem Umrühren eine halbe Unze Aetzammoniakflüssigkeit (specif. Gew. 0,96) hinzu, die zuvor mit 4 Unzen destillirtem Wasser verdünnt ist. Der Niederschlag werde sogleich abfiltrirt, auf dem Filter mit 5 Unzen Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und an einem dunkeln Orte ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Er sey rein schwarz.

Hiervon weichen die *Pharmacopoea universalis* und *Hannoverana* nicht viel ab, nur gestattet letztere das Trocknen in gelinder Wärme und giebt als Kennzeichen der Güte des Präparats Folgendes an: es soll vollkommen schwarz seyn, ohne eingemischte Quecksilberkügelchen, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigen und in heisser Essigsäure sich mit Hinterlassung von Quecksilberkügelchen auflösen.

Andere Pharmacopöen sind in ihren Vorschriften weniger genau, indem z. B. die Menge des Ammoniaks nicht festgestellt, sondern dem Ermessen des Arbeiters überlassen wird, ob ihm der dadurch entstehende Niederschlag noch die erforderlichen Eigenschaften zu haben scheint.

Duflos hat vorgeschlagen, die salpetersaure Quecksilberoxydul-lösung in einen nach Zondi's Vorschrift bereiteten *Liq. ammonii spirituosus*, der noch mit Weingeist verdünnt ist, zu gießen, bis die Flüssigkeit anfängt ein wenig sauer zu reagiren. Das Präparat soll durch den Weingeist an Haltbarkeit gewinnen.

Welche Reactionen bei der Bereitung des *Merc. solub.* zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul und dem Ammoniak stattfinden

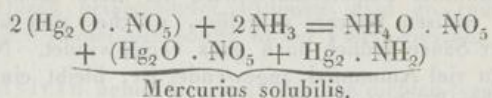
und wie der Niederschlag constituirt ist, darüber ist man keineswegs im Reinen. Nach Mitscherlich besteht der Niederschlag aus 2 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. Salpetersäure und 3 Aeq. Quecksilberoxydul, und seine Entstehung beruht darauf, dass das Ammoniak mit der Säure des salpetersauren Quecksilberoxyduls salpetersaures Ammoniak bildet und das Quecksilberoxydul ausscheidet. Letzteres verbindet sich alsdann wieder mit einem Theile des salpetersauren Ammoniaks und fällt in dieser Verbindung nieder. Enthält die Lösung des Quecksilbersalzes zu viel freie Säure oder ist sie nicht frei von Oxydgehalt (in diesem Falle wird das Quecksilber durch Kochsalz oder Salzsäure nicht vollständig ausgefällt), so entsteht weißes salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches, sich dem zuerst entstehenden schwarzen Niederschlage beimischend, demselben eine graue Farbe ertheilt. Dasselbe tritt ein, wenn der Salmiakgeist zu plötzlich, ohne Umrühren der Quecksilberlösung zugesetzt, oder wenn die alkalische Flüssigkeit zu lange mit dem Niederschlage in Berührung gelassen wird. Das Quecksilberoxydul wird dadurch veranlasst, sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zu zerlegen, welches letztere mit dem salpetersauren Ammoniak in Verbindung tritt und die Entstehung eines grauen Niederschlages bedingt. Vielleicht bildet sich in diesem Falle auch ein basisch salpetersaures Quecksilberoxydul (Soubeiran), und es findet demnach hier eine zweifache Verunreinigung statt. Noch mehr metallisches Quecksilber kommt in den Niederschlag, wenn die Quecksilberlösung salpetrige Säure enthält, indem sich dann die salpetrige Säure auf Kosten des Oxyduls zu Salpetersäure oxydirt und das Metall ausscheidet.

Nimmt man die Präcipitation fractionsweise vor, so enthält der zuerst entstehende Niederschlag 82,27—82,39 Proc. Quecksilber, der folgende grauschwarze 84,49, der dann entstehende dunkelgraue 86,7, der letzte graue 88,97 Proc. Mitscherlich fand 85,57, die von ihm aufgestellte Formel fordert 86,46 Proc. Da nun der richtige *Merc. solub.* nur der erste Niederschlag mit dem geringsten Quecksilbergehalt ist, so hat man in allen Analysen einen Ueberschuss an Quecksilber anzunehmen, und die Formel $\text{NH}_3, \text{NO}_5 + 2\text{Hg}_2\text{O}$, welche 82,29 Quecksilber verlangt, würde der obigen vorzuziehen seyn.

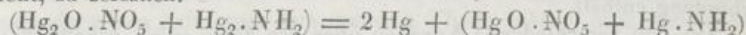
Lefort hat gezeigt, dass schon ein geringes Schwanken der Temperatur bei der Darstellung des Präparats oder nur längeres Auswaschen Einfluss auf die Zusammensetzung desselben hat. Ein Präparat bei 0° 8mal ausgewaschen, enthielt 83,42, 12mal gewaschen 89,47 Proc. Quecksilber. Bei + 25° resp. 8 und 12mal gewaschen, enthielt es 84,94 und 91,11 Proc. Quecksilber.

Seitdem Kane gezeigt hat, dass das weiße Präcipitat, aus Sublimat mit Salmiakgeist dargestellt, eine Amidverbindung enthält, haben sich auch die Ansichten über die Constitution des *Merc. solub.* geändert. Nach Wittstein ist der Vorgang bei seiner Darstellung wesentlich folgender: kommt Ammoniak mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in Berührung, so geht die eine Hälfte des ersteren in Ammoniumoxyd über, indem der dazu nöthige Wasserstoff von der andern Hälfte des Ammoniaks, der Sauerstoff aber von dem Quecksilberoxydul genommen wird. Das Ammoniumoxyd verbindet sich alsdann mit der Salpetersäure, welche an das reducirte Quecksilber gebunden war, zu salpetersaurem Ammoniumoxyd, das in Auflösung bleibt, das reducirte Queck-

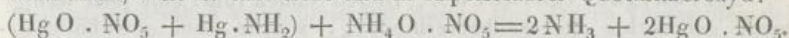
silber tritt mit dem aus dem Ammoniak durch Wasserstoffverlust gebildeten Amid zusammen und stellt Quecksilberamidür dar, welches letztere mit der andern Hälfte des nicht zersetzten salpetersauren Quecksilberoxyduls sich vereinigt und den fraglichen schwarzen Niederschlag bildet.



Bei der Präcipitation darf nur so viel Ammoniak angewandt werden, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, indem sonst das in größerer Menge sich bildende salpetersaure Ammoniak auf den schwarzen Niederschlag zersetzend einwirkt. Es hat nämlich grofse Neigung, sich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einem leicht löslichen weissen Doppelsalze zu verbinden und veranlasst daher zunächst den schwarzen Niederschlag, in metallisches Quecksilber und in eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberamidid, welche weifs aussieht, zu zerfallen.



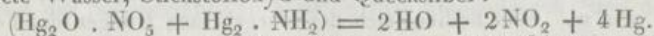
Alsdann zerlegt sich ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen salpetersauren Ammoniumoxyds mit dieser weissen Verbindung in freies Ammoniak, welches entweicht und in salpetersaures Quecksilberoxyd:



Das salpetersaure Quecksilberoxyd vereinigt sich hierauf mit 2 andern Aequiv. salpetersaurem Ammoniak in der Flüssigkeit zu einer leicht löslichen Doppelverbindung. — Uebergießt man den schwarzen Niederschlag gleich nach seiner Bildung mit concentrirtem Ammoniak und erwärmt etwas, so löst er sich bis auf etwas metallisches Quecksilber ganz auf. Bei verdünntem Ammoniak und wenn während des Präcipitirens gehörig gerührt wird, tritt eine solche Zersetzung nicht so energisch ein, doch lässt sie sich nicht gänzlich verhindern; der Niederschlag enthält also aufer dem Hauptbestandtheile, dem salpetersauren Quecksilberoxydul-Quecksilberamidür, selbst wenn er noch ganz schwarz aussieht, metallisches Quecksilber und die weisse Verbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Quecksilberamidid beigemengt, von jenem jedoch verhältnissmäfsig mehr, da dieses schon zum Theil durch das salpetersaure Ammoniak aufgelöst worden ist.

Ob diese Erklärung in allen Stücken richtig sey, steht dahin, es sind wenigstens keine Versuche bekannt, welche sie durchgehends bestätigten.

Der *Merc. solub.* ist ein zartes sammetschwarzes, geschmackloses Pulver, welches bei längerer Aufbewahrung öfters einen Stich ins Olivengrüne bekommt und dann Quecksilberoxyd enthält. Im Wasser ist er unlöslich. Wird er mit Wasser in der flachen Hand gerieben, so entstehen häufig Quecksilberkugeln. In der Hitze verflüchtigt er sich ohne Rückstand. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte werden verschieden angegeben. Nach Geiger entwickelt sich Sauerstoff, Stickstoff und Ammoniak, nach Wittstein hingegen sind die Zersetzungsproducte Wasser, Stickstoffoxyd und Quecksilber:



Hiernach sollte, wenn die Erhitzung in einer Glasröhre stattgefunden, das Sublimat grau aussehen; weil aber das sich entwickelnde

Stickstoffoxyd an der Luft sogleich in salpetrige Säure übergeht, so wird das Quecksilber davon zum Theil in Oxyd verwandelt und bildet einen röthlichgelben Beschlag. Lackmuspapier wird von den Dämpfen stark geröthet.

Von verdünnter Salpetersäure wird der *Merc. solub.* mit Hinterlassung eines weissen Pulvers aufgelöst, welches aber beim längeren Sieden mit der Säure endlich auch ganz verschwindet. Nur wenn bei der Fällung zu viel Ammoniak angewendet ist, bleibt ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

In heisser Essigsäure ist der *Merc. solub.* gleichfalls auflöslich, nach Einigen mit Hinterlassung von metallischem Quecksilber, nach Andern ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus demselben Salpetersäure; Kalilauge, damit gekocht, entwickelt nur schwierig Ammoniak; erhitzt man aber den *Merc. solub.* mit Kalihydrat, so tritt unverkennbar eine Ammoniakentwicklung ein. Diese schwierige Ausscheidung des Ammoniaks scheint die Ansicht zu bestätigen, dass das Präparat das Ammoniak nicht fertig gebildet, sondern in einer Amidverbindung enthält.

Aus den verschiedenen Angaben über den *Merc. solub.* erhellt, dass er ein sehr variables Präparat ist.

Wp.

Mercurius violaceus. Diesen Namen führt eine jetzt wenig mehr gebrauchte Quecksilberverbindung, welche vom gewöhnlichen Zinnober wohl nur durch die violette Farbe verschieden ist. Man erhält sie nach der Pariser Pharmakopoe folgendermaassen: 4 Thle. Schwefelblumen werden geschmolzen, dann mischt man nach und nach 6 Thle. Quecksilber und 4 Thle. Salmiak hinein, pulvert die erkaltete Masse und sublimirt sie in einem Kolben. Der obere weisse Anflug (Salmiak) wird beseitigt, das untere schwere Sublimat noch dreimal sublimirt. Der obere Theil desselben ist gewöhnlich leicht und gelb, der untere schwer und violett. Letzterer, nachdem er fein präparirt und Weingeist darüber abgebrannt ist, stellt den *Merc. violaceus* dar.

Ein ähnliches Präparat erhält man, wenn fertiger *Aethiops mineralis* eine Zeitlang fast bis zum Sublimiren erhitzt oder wenn Zinnober sehr langsam sublimirt wird.

Wp.

Mercurius vitae war eine andere Benennung für das Algarothpulver (vergl. d. Art.).

Wp.

Mercurius vivus heisst das Quecksilber wegen seiner Beweglichkeit.

Wp.

Mergel, ein natürlich vorkommendes, dichtes oder erdiges Gemenge von Thon und kohlenurem Kalk, welches mitunter auch Sand (Sandmergel) und andere zufällige Beimengungen enthält. Man unterscheidet Kalkmergel (mit höchstens 20 Proc. Thon) und Thonmergel. Mergelschichten treten als untergeordnete Einlagerungen in mehreren der Flötz- und neueren Formationen auf. Nach der Formation, zu welcher sie gehören, nennt man sie Kreidemergel, Leiasmergel, Keupermergel u. s. w. Man bedient sich des Mergels zum Düngen der Felder, wobei derselbe sowohl durch seinen Kalk-, als auch durch einen geringen Alkali-Gehalt wirksam ist; ferner zur Fabrikation von Cäment (s. d.)

und Mörtel und zur Herstellung der Heerde in den Treiböfen (s. Abtreiben). — Ein stänglig oder kegelförmig-schalig abgesonderter Mergel ist unter dem Namen Tutenmergel oder Tutenkalk bekannt. *Th. S.*

Mergelschiefer nennt man einen Mergel mit schieferiger Structur. Durch beigemengtes Bitumen wird er zum bituminösen Mergelschiefer. Findet sich häufig in der Flötzformation. *Th. S.*

Mergelstein nennt man mitunter den dichten (verhärteten) Mergel, im Gegensatze zum erdigen Mergel (Mergelerde). *Th. S.*

Mergeltuff s. Tuff.

Mesaconsäure. Zersetzungsproduct der Citraconsäure; von Gottlieb¹⁾ entdeckt.

Formel: $2\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$.

Sie entsteht neben Oxalsäure und einigen anderen, nicht näher untersuchten Producten aus der Citraconsäure, wenn eine verdünnte Lösung derselben mit etwa dem sechsten Theile mäsig concentrirter Salpetersäure eine viertel bis halbe Stunde lang bis nahe zum Kochen erhitzt wird. Es findet dabei eine schwache Gasentwicklung statt, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich der größte Theil der Säure in weißen, undeutlich krystallinischen Massen ab. Durch Verdampfen der Mutterlauge lässt sich noch mehr davon gewinnen; zuletzt krystallisirt Oxalsäure.

Wird eine gesättigte Lösung von Citraconsäure mit Salpetersäure von 1,47 specif. Gew. erwärmt, so entsteht eine sehr lebhaft wirkende, die sich zuweilen bis zur explosionsartig raschen Gasentwicklung steigert. Die mit der Citraconsäure isomere Itaconsäure liefert bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure keine Mesaconsäure.

Gewöhnlich ist die Mesaconsäure durch eine Nitroverbindung verunreinigt, die ihr ziemlich hartnäckig anhängt und ihre Salze mit alkalischen Basen mehr oder minder gelb färbt. Um sie davon zu befreien, wird sie mit etwas guter Blutkohle gekocht und einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet dann feine weiße, schwach glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 200° ohne Verlust ihres Hydratwassers schmelzen und in etwas höherer Temperatur unverändert sublimiren. Sie ist durch dies Verhalten leicht von der Citraconsäure zu unterscheiden, die in größeren, oft zolllangen Prismen anschießt, und schon bei 100° ihr Hydratwasser abgibt. Nach Pebal löst sich 1 Thl. Mesaconsäure in 37 Thln. kaltem und in weniger als einem gleichen Gewicht siedendem Wasser. 100 Thle. neunzigprocentiger Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur 30,6, bei Siedhitze 95,7 Thle. Mesaconsäure. Die Lösungen haben einen herbsauren Geschmack, röthen Lackmus und zersetzen die kohlen-sauren Salze.

Da sich die Mesaconsäure in der Zusammensetzung nicht von der Citraconsäure unterscheidet, so ist es wahrscheinlich, dass ihre Bildung einfach darauf beruht, dass sich die Atome in der Citraconsäure im Contact mit der Salpetersäure zu Mesaconsäure umgruppiren, und dass also

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. I, S. 268.

die zugleich mit dieser auftretenden gasförmigen Producte, die Oxalsäure und die Nitroverbindung, von einem besonders, gleichzeitig stattfindenden Zersetzungsprocess herrühren. Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, dass sich die Mesaconsäure leicht wieder in Citraconsäure zurückverwandeln lässt, indem beim Erhitzen der Anilinverbindung nicht das Anil der Mesaconsäure, sondern Citraconanil erhalten wird. Untersalpetersäure veranlasst die Bildung der Nitroverbindung aus der Citraconsäure, nicht aber die Bildung von Mesaconsäure. *Stkr.*

Mesaconsaure Salze. Die Mesaconsäure bildet mit Basen neutrale und saure Salze, die vorzüglich von Pebal¹⁾ untersucht wurden. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser, schwerlöslich sind die neutralen Salze von Silber- und Bleioxyd. Die sauren Salze verlieren beim Erhitzen, ehe sie zerstört werden, einen Theil ihrer Säuren.

Mesaconsaures Aethyloxyd: $2\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, wird durch Destillation von Mesaconsäure, Alkohol und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung von Mesaconsäure gebildet. Farblose, neutral reagirende, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem obstähnlichen Geruch und bitterem Geschmack. Specif. Gew. 1,043 bei $+20^\circ$; siedet bei 220° unter 737^{mm} Druck; löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Durch Ammoniakgas wird das mesaconsaure Aethyloxyd nicht verändert.

Mesaconsaures Ammoniumoxyd. Die neutrale Verbindung wurde nicht dargestellt. Das saure Salz: $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, scheidet sich in krystallinischen Massen ab, wenn man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Mesaconsäure durch Abdampfen concentrirt.

Mesaconsaure Baryterde, a) neutrale: $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 8\text{aq.}$, schieft in kleinen farblosen, dem monoklinometrischen System angehörenden Prismen an, wenn eine, mit kohlen-saurem Baryt gesättigte Lösung von Mesaconsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Die Verbindung verliert etwas über 100° ihr Krystallwasser und wird milchweiss. — Ein saures Salz entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem Atomgewicht Mesaconsäure vermischt und zur Krystallisation abdampft. Es schieft in perlmutterglänzenden sechseitigen Tafeln oder krystallinischen Warzen, bisweilen auch in prismatischen Krystallen an. Es ist schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten und zerfällt schon beim Waschen mit Alkohol in neutrales Salz und in freie Säure. Formel: $2\left(\begin{array}{l} \text{BaO} \\ \text{HO} \end{array} \right) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{aq.}^?$

Mesaconsaures Bleioxyd; a) neutrales: $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{aq.}$, fällt als weisses krystallinisches Pulver nieder, wenn eine Lösung von neutralem mesaconsauren Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Das Salz verliert bei 130° sein Krystallwasser, löst sich wenig in Wasser, leicht in einem Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd. Fällt man die Lösung des mesaconsauren Salzes bei Siedhitze mit salpetersaurem Bleioxyd, so scheidet sich die Bleiverbindung, wie es

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. I, S. 129.

scheint, mit nur 2 Aeq. Krystallwasser als harzähnliche, zähe Masse ab. —

b) Saures mesaconsaures Bleioxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{PbO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, bildet sich, wenn das neutrale Salz bei Siedhitze so lange mit Mesaconsäure vermischt wird, bis der größte Theil des Salzes gelöst ist. Aus der siedend filtrirten Lösung scheidet es sich dann in kleinen, farblosen, kurzen Nadeln ab, die von anhängender Mesaconsäure leicht durch Wasser mit kaltem Alkohol zu befreien sind.

Mesaconsaures Kali schieft in feinen seideglänzenden Nadeln an.

Mesaconsaures Natron krystallisirt in sehr kurzen vierseitigen Prismen.

Mesaconsaures Silberoxyd, a) neutrales: $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, scheidet sich beim Vermischen von mesaconsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd als weißer käsiger Niederschlag ab, der bald schwer und körnig niederfällt. Es färbt sich am Licht röthlich, löst sich wenig in Wasser, leichter in der Mutterlauge. Durch Verdunsten derselben erhält man kleine glänzende Krystalle, die in der Zusammensetzung von dem Niederschlage nicht abweichen. — Als Pebal eine Mutterlauge, die bei der Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit mesaconsaurem Natron erhalten war, mit Alkohol vermischt, schied sich ein Silbersalz als voluminöser Niederschlag ab, der auch nach längerem Stehen nicht körnig wurde, und zu einer amorphen Masse zusammentrocknete. Die Zusammensetzung des letzteren Salzes wird durch die Formel: $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$ ausgedrückt. — b) Saures mesaconsaures Silberoxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, auf ähnliche Weise wie das saure Bleisalz dargestellt, schieft in nadelförmigen Krystallen an, die sich leicht in heißem Wasser auflösen und sich nicht am Licht färben.

Str.

Mesidin s. Nitromesidin.

Mesit, ein wahrscheinlich mit Aceton verunreinigtes essigsäures Methyloxyd, wurde von Reichenbach¹⁾ sowohl aus dem Holztheer als aus dem rohen Holzessig abgeschieden und für essigsäures Methyloxyd gehalten. Außerdem erhielten Weidmann und Schweizer²⁾ durch Destillation von sog. Xylit mit wasserhaltigem Schwefelsäurehydrat ein Gemenge von essigsäurem Methyloxyd und Methol, welchem sie, da sie dasselbe mit Reichenbach's Mesit für identisch hielten, denselben Namen beilegte. Als sich bei einer späteren Bereitung dieses Mesits aber das Verhältniß der Gemengtheile änderte, veränderten sie auch die Namen in Mesiten (s. d.).

Str.

Mesitäther syn. mit Mesityloxyd.

Mesitaldehyd. Verwandlungsproduct des Acetons, von Kane³⁾ entdeckt. Formel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. (?)

Es bildet sich, wenn Aceton mit seinem halben Volum starker

¹⁾ Schweigg. Journ., Bd. LXIX, S. 175 u. 241. — ²⁾ Annalen der Physik Bd. XLIII, S. 616. ³⁾ Annalen der Physik, Bd. XLIV, S. 491.

Salpetersäure gelinde erwärmt und, sobald die Reaction heftig zu werden anfängt, wieder abgekühlt wird; durch Vermischen mit Wasser wird es als schwere blassgelbe Flüssigkeit abgeschieden, ist aber stets mit dem sogenannten salpetrigsauren Pteleyloxyd vermengt. Um es rein darzustellen, schreibt Kane vor, Mesitylol so lange mit Salpetersäure zu kochen, als hierbei noch eine Einwirkung stattfindet, das Product mit Wasser zu waschen und hierauf mit Chlorcalcium zu trocknen. Da aber das reine Mesitylol, nach Hofmann, hierbei in Binitromesitylol übergeführt wird, so entsteht die von Kane dargestellte Verbindung entweder aus den Verunreinigungen des rohen Mesitylols oder, und letzteres ist wahrscheinlicher, dasselbe ist Nitromesitylol, $C_{18}H_{11}NO_4$, worin Kane den Stickstoffgehalt übersah. Die Analysen stimmen mit letzterer Formel eben so gut, als mit der von Kane aufgestellten Formel. Die Identität der aus Aceton und Mesitylol dargestellten Verbindung ist übrigens in keiner Weise dargethan. Es ist ferner sehr unwahrscheinlich, dass ein Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit Salpetersäure einfach Sauerstoff aufnehmen und sich dabei in eine indifferente Substanz verwandeln soll.

Berechnet.		Berechnet.		Gefunden (Kane).	
C_6	64,3	C_{18}	65,4	65,1	65,7
H_4	7,1	H_{11}	6,7	7,0	7,2
O_2	28,6	N	8,5	—	—
	<u>100,0</u>	O_4	19,4	—	—
			100,0		

Der sogenannte Mesitaldehyd ist eine röthlich gelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, von süßlichem, durchdringendem Geruch, schwer löslich in Wasser, aber augenblicklich und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien auflöslich. Es nimmt rasch trockenes Ammoniak auf und verwandelt sich damit in eine harzartige Masse. Dieselbe löst sich in Wasser auf und beim Abdampfen bilden sich Krystalle einer Ammoniakverbindung. Vermischt man die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich schwärzt, ohne jedoch vollständig reducirt zu werden. Kocht man aber nach Zusatz von Kali, so wird das ausgeschiedene Silberoxyd völlig reducirt.

Kane hat nicht angegeben, ob der sogenannte Mesitaldehyd unzerstört flüchtig ist oder nicht; jedenfalls ist er nicht leicht flüchtig, und dies ist Grund genug, um zu zeigen, dass er nicht in demselben Verhältniss zu Aceton steht, wie der Aldehyd zum Alkohol.

Stkr.

Mesitalkohol syn. mit Aceton.

Mesitchloral. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton entsteht ein schweres Oel, welches von Liebig¹⁾ zuerst dargestellt, später von Kane untersucht wurde. Man leitet Chlorgas zu Aceton, unterstützt die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen, und befreit das sich bildende Oel durch Wasser von anhängender Salzsäure. Man reinigt es durch Zusammenbringen mit Chlorcalcium und Abgießen.

Die Flüssigkeit hat ein specif. Gewicht von 1,33, sie riecht anfangs

¹⁾ Annalen der Pharm., Bd. I, S. 228.

schwach nach Chloroform und dem Oel des ölbildenden Gases, nach einigen Augenblicken aber durchdringend und heftig reizend; auf der Haut erzeugt sie Blasen wie Canthariden, die schwierig heilen. Sie siedet bei 71° unter Zersetzung, trübt sich dabei und entwickelt Salzsäure. Sie wird durch Vitriolöl nur in der Hitze zersetzt. Vermischt man sie mit soviel Kalilauge, dass ungefähr die Hälfte des Oels gelöst wird, so ist das Ungelöste unverändert. Mit überschüssigem Kali behandelt, löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Chlorkalium und ein organisches Kalisalz gelöst enthält. Diese nicht weiter untersuchte Säure nennt Kane Pteleylsäure; ihre Salze sind fast alle löslich, die der Alkalien und alkalischen Erden geben braune Lösungen.

Kane hat dieser Verbindung die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ gegeben; ihre Zusammensetzung ist:

	Berechnet.		Gefunden.	
	Aeq.		Liebig.	Kane.
Kohlenstoff . . .	6	28,4	28,0	28,5
Wasserstoff . . .	4	3,1	2,8	3,0
Chlor	2	55,8	52,6	56,8
Sauerstoff . . .	2	12,7	—	—
		100,0		

Dieser Formel nach, steht das sogenannte Mesitchloral keineswegs zu dem Aceton in demselben Verhältniss wie Chloral zu Alkohol, sondern es wäre zweifach gechlortes Aceton, Bichloraceton.

Stkr.

Mesiten. Durch Destillation von sog. Xylit (einem Gemenge von Holzgeist, essigsäurem Methoxyd und Methol) mit einem gleichen Theile Schwefelsäure geht, wenn der Xylit kein Wasser beigemischt enthält, hauptsächlich Methol über, indem das essigsäure Methoxyd eine Zersetzung erleidet. Wird dagegen ein wasserhaltiger Xylit angewandt, so wird die Einwirkung der Schwefelsäure geschwächt, das essigsäure Methoxyd wird nur theilweise zerstört und man erhält ein Gemenge von Methol mit essigsäurem Methoxyd, welches Weidman und Schweizer¹⁾ Mesiten nennen.

Str.

Mesitic-Alkohol syn. mit Aceton.

Mesitinspath s. Spatheisenstein.

Mesityl. In dem Aceton (Essiggeist, s. d. Bd. II. S. 1018) hat Kane²⁾ ein eigenthümliches, dem Aethyl, Methyl u. s. w. ähnliches Radical Mesityl, (Oenyl, von Berzelius) C_6H_5 (isomer mit Allyl) angenommen, welches darin mit Sauerstoff und Wasser zu Mesityloxydhydrat verbunden sey. Kane hat verschiedene andere Körper aus dem Aceton dargestellt, in welchen dasselbe Radical sich annehmen lässt, und es ist hierdurch nicht unwahrscheinlich geworden, dass in der That ein solches bis jetzt nicht isolirtes Radical diesen Verbindungen zu Grunde liegt. Wir wollen in dem Folgenden die bis jetzt leider noch sehr wenig bekannten Verbindungen dieses Radicals, mit Ausnahme des Acetons selbst, beschreiben.

Stkr.

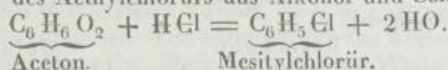
¹⁾ Annal. der Physik, Bd. XLIX, S. 158, und Bd. L, S. 270.

²⁾ Annalen der Physik Bd. XLIV, S. 474.

Mesitylaldehyd syn. mit Mesitaldehyd.

Mesitylchloral syn. mit Mesitchloral.

Mesitylchlorür (Oenylchlorür): C_6H_5Cl . Man sättigt Aceton mit trockenem Salzsäuregas, wobei es dunkelbraun wird, und wäscht nach mehrtägigem Einleiten die Flüssigkeit mit Wasser, worin sie zu Boden sinkt, während das Wasser eine große Menge von Salzsäure aufnimmt. Durch Digeriren mit Bleioxyd und hierauf mit Chlorcalcium kann man die Verbindung etwas reiner erhalten, doch bleibt sie dunkel gefärbt und erleidet bei der Destillation Zersetzung. Die Bildung dieser Verbindung entspricht der des Aethylchlorürs aus Alkohol und Salzsäure:



Reines Mesitylchlorür kann man durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aceton erhalten; man setzt zu dem Gemische beider Substanzen tropfenweise Wasser und erkaltet dabei von aufsen; es setzt sich alsdann eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalciumstücken geschüttelt wird, worauf man die Flüssigkeit nur abzugießen braucht. Bei der Destillation wird es unter Freiwerden von Salzsäure zersetzt; ebenso zerfällt es allmählig beim Stehen mit Wasser. *Stkr.*

Mesitylen syn. mit Mesitylol. (s. d.)

Mesityljodür: C_6H_5I . Bringt man Jod, Phosphor und Aceton zusammen, so entwickelt sich eine Menge Jodwasserstoffsäure und bei der Destillation geht eine schwere, durch Jod tief gefärbte Flüssigkeit über. Man wäscht das Destillat mit Wasser, dem etwas Kali zugefügt wird, kann es aber nicht durch Destillation reinigen, weil jedesmal ein Theil desselben hierbei zersetzt wird. Beim Stehen für sich, oder in Berührung mit Wasser, scheidet sich Jod aus und Jodwasserstoff entweicht; es lässt sich daher die Verbindung nicht rein darstellen. *Stkr.*

Mesitylol ¹⁾; Mesitylen (Kane), Oenol (Berzelius). Zersetzungsproduct des Acetons, entdeckt von Kane; das wahre Aequivalent der Verbindung wurde zuerst von Hofmann festgestellt.

Formel: $C_{18}H_{12}$.

Zur Darstellung des Mesitylols destillirt man ein Gemenge von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Schwefelsäurehydrat aus einer Retorte, wobei nur gegen das Ende der Operation ein Aufschäumen eintritt. Das Destillat besteht aus zwei Schichten: die untere wässrige Flüssigkeit enthält viel schwefelige Säure, und auf ihr schwimmt ein gelbliches Oel, etwa ein Viertel des angewandten Acetons betragend. Unterwirft man die ölige Flüssigkeit, nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser, der Destillation, so steigt der Siedepunkt allmählig von 100° bis über 250° . Sammelt man das zwischen 120° und 200° Uebergehende für

¹⁾ Kane in *Annal. der Physik* Bd. XLIV, S. 474. — Hofmann in *Annal. der Chemie u. Pharm.* Bd. LXXI, S. 121. — Cahours in *Annal. d. Chemie u. Pharm.* Bd. LXXIV, S. 106.

sich, und rectificirt man es wiederholt, so erhält man ein ziemlich constant zwischen 155° — 160° siedendes Product, welches fast reines Mesitylol ist (Hofmann). Nach früheren Angaben von Kane siedet dasselbe bei 135° , nach Cahours bei 162° — 164° .

Der reine Mesitylol ist eine farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von charakteristischem milden Knoblauchgeruch, brennt mit heller, ruhender Flamme. Seine Dampfdichte wurde neuerdings von Cahours zu 4,31 bestimmt. Nimmt man an, dass die Formel $C_{18}H_{12}$ 4 Vol. Dampf giebt, so berechnet sich die Dampfdichte zu 4,15.

Die Entstehung des Mesitylols aus Aceton gleicht der des ölbildenden Gases aus Alkohol, oder des Amylols aus Fuselöl, insofern die Elemente des Wassers austreten: $C_6H_6O_2 = C_6H_4 + 2H_2O$. Der hierbei freierwerdende Kohlenwasserstoff C_6H_4 verdichtet sich indessen zu einer Verbindung von dreimal höherem Aequivalent: $3(C_6H_4) = C_{18}H_{12}$, ähnlich wie bei der Darstellung des Amylols aus dem Amylalkohol ein Theil desselben sich in Verbindungen von höherer Ordnung umsetzt.

Das Mesitylol ist mit dem aus der Cuminsäure abgeleiteten Cumol ($C_{18}H_{12}$) isomer.

Verwandlungen des Mesitylols. Das Mesitylol liefert durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure eine Reihe von Substitutionsproducten, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Menge von Chlor-, Brom-, Jod- oder Untersalpetersäure-Aequivalenten vertreten ist. Kane, welcher einige dieser Stoffe zuerst darstellte, nahm in ihnen ein eigenes Radical C_6H_3 an, und nannte es Pteyleyl (von *πελέα*, Ulme, weil die Ulminsäure dasselbe Radical enthalten sollte). Durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure liefert das Mesitylol eine gepaarte Schwefelsäure, die Mesitylolschwefelsäure.

Tribrommesitylol, $C_{18} \begin{Bmatrix} H_9 \\ Br_3 \end{Bmatrix}$. Versetzt man Mesitylol tropfenweise mit Brom, und wartet jedesmal, bis die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, so erhält man dieselbe in weissen Krystallen. Durch Abwaschen mit Wasser, worin die Verbindung unlöslich ist, entfernt man die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure, und erhält durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Tribrommesitylol in weissen Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind, und durch Kochen mit Kali oder Ammoniak nicht angegriffen werden.

Trichlormesitylol (Pteyleylchlorid von Kane): $C_{18} \begin{Bmatrix} H_9 \\ Cl_3 \end{Bmatrix}$.

Man leitet in reines Mesitylol einen Strom trockenen Chlorgases, bis die ganze Flüssigkeit zu spiefsigen Krystallen erstarrt, welche in kochendem Aether gelöst werden, woraus sie beim Erkalten in glänzend weissen, vierseitigen Prismen anschiefsen. Sie müssen zuletzt zwischen Fließpapier, und nicht an der Luft getrocknet werden. Sie sind unlöslich in Wasser, in hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, und werden von wässriger oder alkoholischer Kalilösung nicht verändert, so wie sie auch in einer Atmosphäre von Ammoniak ohne Veränderung sich sublimiren lassen.

Jodmesitylol (Pteyleyljodid von Kane). Destillirt man Aceton mit Jod und Phosphor und versetzt den Rückstand mit Wasser, so bleiben goldfarbige Schüppchen ungelöst, welche beim Trocknen in ein goldgelbes Pulver zerfallen. Das Jodmesitylol ist unlöslich in Wasser,

löslich in Aether, und scheidet sich daraus wieder in goldglänzenden Flittern ab. Es ist nahe bei der Glühhitze unverändert flüchtig. Der Aehnlichkeit mit dem Trichlormesitylol wegen hält Kane diese Krystalle für die entsprechende Jodverbindung.

Nitromesitylol vergl. Art. Mesitaldehyd.

Binitromesitylol: $C_{18} \left\{ \begin{array}{l} H_{10} \\ 2NO_4 \end{array} \right.$. Bei der Behandlung von Mesitylol mit mäfsig concentrirter Salpetersäure nimmt es eine gelbe Farbe an und verwandelt sich zuletzt in einen krystallinischen Körper, der durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Er bildet feine, mehrere Zoll lange, silberglänzende Nadeln, die sich ohne Veränderung sublimiren lassen (Hofmann). Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird diese Verbindung in eine organische Basis, Nitromesidin, verwandelt (s. d.).

Trinitromesitylol: $C_{18} \left\{ \begin{array}{l} H_9 \\ 3NO_4 \end{array} \right.$. Lässt man in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure tropfenweise reines Mesitylol fallen, so scheidet sich bald eine weisse flockige Substanz ab. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt ab, presst die Masse zwischen Papier und behandelt sie zur Entziehung eines färbenden Stoffes mit kaltem Alkohol. Um den farblosen Rückstand noch weiter zu reinigen, kann man ihn sublimiren, oder in kochendem Alkohol lösen, worin er schwer löslich ist. Man erhält hierbei silberglänzende, zarte Nadeln (Cahours).

Kane hat durch Behandlung von Aceton mit concentrirter Salpetersäure eine dicke und eine dünne blafs gelbe Flüssigkeit erhalten, welche letztere er als salpetrigsaures Pteleyloxyd $C_6H_3O \cdot NO_3 = C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ NO_3 \end{array} \right.$ betrachtet. Die Analyse stimmt indessen hiermit nicht überein.

Mesitylol-Schwefelsäure. Wahrscheinliche Formel: $HO \cdot C_{18}H_{11}S_2O_5$. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Mesitylol leicht zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, welche an der Luft nach und nach krystallinisch wird. Erwärmt man, so tritt unter Entwicklung von schwelliger Säure Verkohlung ein.

Verdünnt man die braune Flüssigkeit mit Wasser, und setzt kohlensaures Bleioxyd zu, so bildet sich ein lösliches Bleisalz, das beim allmähigen Verdampfen in schönen weissen Nadeln zurückbleibt. Die Analyse dieses mesitylolschwefelsauren Bleioxyds ergab die Formel: $PbO \cdot C_{18}H_{11}S_2O_5$. Das Silbersalz der Säure krystallisirt gleichfalls, ist in Wasser sehr leicht löslich und schwärzt sich am Lichte leicht (Hofmann). Stkr.

Mesityloxyd (Essiggeistäther): C_6H_5O . Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton entsteht immer zuerst Mesityloxyd, welches aber bei steigender Hitze wieder weiter in Mesitylol zersetzt wird. Man mischt gleiche Volume Schwefelsäure und Aceton, stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden, und setzt nach dem Erkalten das doppelte Volum Wasser hinzu. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dann allmähig eine dickliche Flüssigkeit aus, welche durch Destillation über etwas Kalk gereinigt wird. Das Destillat besteht zum grössten Theile aus Mesitylol; der zuerst übergehende Antheil ist dagegen Mesityloxyd.

Man stellt das Mesityloxyd leichter aus dem Mesitylchlorür dar, indem man dieses in Alkohol löst und Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; auf Zusatz des 6- bis 8fachen Volums Wasser scheidet sich ein gelbes Oel in grosser Menge ab. Man trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es.

Das reine Mesityloxyd ist eine sehr flüssige, farblose, aromatisch pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit; sie siedet bei 120° , und verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme. Der hohe Siedepunkt macht es wahrscheinlich, dass die obige Formel des Mesityloxyds verdoppelt werden muss.

Mesityloxyd - Platinchlorür. Durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton entsteht eine Reihe von Producten, welche von Zeise¹⁾ nur oberflächlich untersucht wurden, so dass sowohl die Beziehungen derselben zu Aceton, als auch untereinander, nur zum Theil bekannt sind. Wir geben in dem Folgenden eine kurze Beschreibung der hauptsächlichsten Resultate von Zeise's Untersuchung.

Vermengt man trockenes Platinchlorid mit wenig Aceton zu einem Brei, und lässt die anfangs sich erhitzende Masse in einem verschlossenen Gefässe 30—40 Stunden lang stehen, so bilden sich in ihr braune Krystallkörner, welche beim Abwaschen mit Aceton eine gelbe Farbe annehmen. In der sehr salzsäurehaltigen Flüssigkeit, welche einen die Augen heftig reizenden Stoff beigemengt enthält, ist noch eine gewisse Menge desselben Körpers gelöst, welche beim Stehen, sowie beim Abdampfen und Auswaschen mit Aceton, in Krystallen erhalten werden kann. Die durch Auswaschen reiner erhaltenen Krystalle werden in heissem Aceton gelöst, worauf die filtrirte Lösung beim Erkalten die Krystalle in reinem Zustande absetzt. Zeise nennt diesen Körper Acechlorplatin. Seiner Zusammensetzung nach: $C_6 H_5 O . Pt Cl$ kann man ihn Mesityloxyd - Platinchlorür nennen. Es sind kleine, gelbe Krystalle, ohne Geruch, von metallisch herbem Geschmack. Sie verändern sich nicht beim Erhitzen auf 195° , schwärzen sich aber bei 200° und entwickeln dabei einen stechenden, säuerlichen Geruch. Bei stärkerer Hitze entwickeln sie, bei abgehaltener Luft, Salzsäure und ein brennbares Gas, sowie eine ätherartige Flüssigkeit und hinterlassen Kohlenstoff-Platin ($Pt C_2$).

Das Acechlorplatin ist nur wenig in Wasser löslich, und färbt sich damit nach kurzer Zeit braun, was beim Erhitzen sogleich geschieht. Bei längerem Kochen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Körper erhalten, der schon bei sehr schwachem Erhitzen mit Knall verbrennt. Zeise nennt diesen Körper, von welchem 58,3 Procent aus dem Acechlorplatin erhalten werden, Aceplatinoxydul. (Vielleicht $C_2 Pt O$.)

Aether löst nur wenig Acechlorplatin auf, Alkohol, besonders beim Erhitzen, etwas mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Aceton etwa $\frac{1}{30}$ davon auf, nur wenig mehr in der Wärme. Die Auflösung reagirt nicht sauer, ausser bei Zusatz von Wasser. Salzsäure löst es nur in höherer Temperatur ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge löst es vollständig unter brauner Färbung.

¹⁾ Annal. der Pharm. Bd. XXXIII. S. 29.

Aus der Lösung von Acechlorplatin in Aceton wird durch Kupfer, Quecksilber, Phosphor ein schwarzes Pulver gefällt. Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt ein reichlicher gelber Niederschlag, der nach wenigen Minuten sich schwärzt.

Eine wässrige Lösung von Chlorkalium oder Chlornatrium löst das Acechlorplatin, besonders reichlich in der Wärme, mit gelber Farbe auf, wobei wahrscheinlich Doppelverbindungen entstehen. Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine abgekühlte Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak sich wieder löst. Bei der Destillation der Lösung geht zuerst ammoniakhaltiges Aceton, hierauf aber eine Flüssigkeit über, woraus Wasser ein leichtes Oel abscheidet. Der Rückstand wird hierbei braun und setzt röthlich braune Krystallkörner ab, die nach dem Abwaschen mit Aether rein gelb werden. Zeise nennt sie Acechlorplatin-Ammoniak. Dieses löst sich leicht in Alkohol und wird durch Aether wieder daraus gefällt, besonders leicht aber in Wasser; beide Lösungen reagiren alkalisch und lassen sich ohne Zersetzung zur Trockne abdampfen. An der Luft färbt sich das Acechlorplatin-Ammoniak braun. Aus der wässerigen Lösung fällt Kali einen geringen gelben Niederschlag, der durch mehr Kali wieder verschwindet; dabei entwickelt sich etwas Ammoniak. Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen graulich gelben Niederschlag, dessen Menge auf Zusatz von Aether sich noch vermehrt. Das Acechlorplatin-Ammoniak scheint hiernach eine eigenthümliche, platinhaltige organische Basis zu seyn.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Acechlorplatin, so wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen, und es bildet sich hierbei, wie es scheint, gleichfalls Acechlorplatin-Ammoniak. Auch durch Behandlung von Acechlorplatin mit ammoniakhaltigem Alkohol und Zusatz von Aether zu der Lösung, lässt sich das Acechlorplatin-Ammoniak in gelben Flocken erhalten.

Platinharz. Erwärmt man 1 Thl. Platinchlorid mit 10 Thln. Aceton, giefst das Destillat mehrmals zurück und setzt zuletzt Wasser zu, so scheidet sich ein schwarzer, theerartiger Körper ab, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure fettglänzend, in der Wärme weich und fadenziehend ist. Dieses rohe Platinharz ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; bemerkenswerth ist nur, dass die durch Behandlung mit Weingeist daraus erhaltene Lösung beim Einleiten von Ammoniakgas ein gelbes Krystallpulver absetzt, welches beim Erhitzen Salmiak, ein farbloses Destillat und einen kohligen, platinhaltigen Rückstand liefert. Die Lösung der Krystalle in Weingeist wird weder von Platinchlorid, noch von salpetersaurem Silberoxyd gefällt (Zeise).

Stkr.

Mesityloxydhydrat syn. mit Aceton.

Mesityl-Phosphorsäure. Aceton erwärmt sich beim Zusammenbringen mit wasserfreier Phosphorsäure und färbt sich dunkelbraun. Bei der Neutralisation der Flüssigkeit mit einer Base wird ein lösliches mesitylphosphorsaures Salz, doch nur in geringer Menge, erhalten (Kane).

Das mesitylphosphorsaure Natron, das einzige Salz dieser Säure, welches man kennt, krystallisirt in feinen rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst im Kry-

stallwasser und hinterlässt eine weisse Masse, welche beim stärkeren Erhitzen sich schwärzt und mit Hinterlassung von (meta?) phosphorsaurem Natron verbrennt. Kane giebt diesem Salz die Formel: $(Na O . C_6 H_3 O . HO) . PO_5 + 5 HO$.

Stkr.

Mesityl-unterphosphorige Säure. Destillirt man zur Darstellung von Mesityljodid ein Gemisch von Jod, Phosphor und Aceton, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer asbestartigen Masse erstarrt, gewöhnlich vermengt mit gelben Blättchen von Jodmesitylol. Man löst den Rückstand in Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, wodurch die freie Phosphorsäure abgeschieden wird und engt die Lösung weit ein, worauf sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Behandlung mit starkem Alkohol in der Wärme entzieht man beigemengtes Jodbarium. Der hierdurch in reinem Zustande erhaltene Mesityl-unterphosphorige Baryt bildet stärkemehlartige, weisse, krystallinische Körner von neutraler Reaction. Beim Erhitzen entzündet er sich und brennt mit reiner Phosphorflamme unter Verbreitung dicker Nebel von Phosphorsäure. Einmal in fester Gestalt erhalten, löst er sich nur schwierig wieder in Wasser; der sich lösende und der zurückbleibende Theil besitzen dieselbe Zusammensetzung. Kane giebt dem Salz die Formel: $Ba O . C_6 H_6 O_2 . PO$.

Stkr.

Mesityl-Schwefelsäuren. Beim Vermischen von Aceton mit Schwefelsäurehydrat erwärmt sich die Masse und bräunt sich unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, und neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, so bleibt ein Salz gelöst, dessen Säure durch Vereinigung der Elemente von Aceton und Schwefelsäure entstanden ist. Je nach dem Verhältniss, in welchem Aceton und Schwefelsäure mit einander vermischt werden, sollen hierbei, nach Kane, zwei Säuren entstehen, deren eine Mesityl-Schwefelsäure, die andere aber Mesityl-Doppelschwefelsäure genannt wurde. Man kennt von beiden Säuren nur wenige Salze und sie unterscheiden sich von den anderen gepaarten Schwefelsäuren wesentlich dadurch, dass die Schwefelsäure darin genau so viel Basis sättigt, als für sich im freien Zustande. Versucht man aus den Barytsalzen durch Zusatz von Schwefelsäure die Säuren abzuschneiden und für sich darzustellen, so erhält man Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen nach Mesityloxyd riechen und bei stärkerem Abdampfen sich schwärzen, wobei schwefelige Säure entweicht.

Man kennt nur folgende Salze:

Mesityl-schwefelsaurer Kalk: $Ca O . C_6 H_3 O . SO_3 + HO$.

Man vermischt 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk. Man erhält hierbei das Salz in kleinen Krystallen, welche beim Erhitzen 7,2 Procent (1 Aeq.) Wasser verlieren. Nach dem Befeuchten mit Salpetersäure erhitzt, verpufft es schwach und hinterlässt beim Verbrennen, ohne Schwefelsäure zu entwickeln, schwefelsauren Kalk.

Mesityl-doppeltchwefelsaurer Baryt: $2 Ba O . C_6 H_3 O . 2 SO_3 + HO$ (Kane). Die Mesityl-Doppelschwefelsäure entsteht beim Vermischen von 1 Thl. Aceton mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat; durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen krystallisirt das Ba-

rytsalz in perlmutterartigen Tafeln. Sie werden in der Hitze braun, verkohlen und hinterlassen schwefelsauren Baryt.

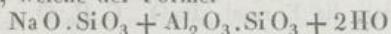
Mesityl-doppelt Schwefelsaurer Kalk: $2\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $2\text{SO}_3 + \text{HO}$, wird beim Abdampfen als zerfließliche körnige Masse, mit eingemengten kleinen Prismen erhalten. Es verliert in der Wärme 1 Aeq. Wasser, fängt bei stärkerem Erhitzen Feuer und hinterlässt, ohne Säure zu entwickeln, einen schwach alkalisch reagirenden Rückstand.

Das Bleisalz der Säure scheint zerfließlich und unkrystallisierbar zu seyn. Stkr.

Mesole, Mesolyt s. Mesotyp.

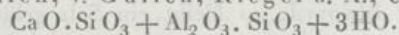
Mesotyp, (von μέσος, mitten, und τύπος, Gestalt, in Bezug auf die Hauy'sche Grundgestalt), Nadelzeolith, Faserzeolith. Mit diesen Namen umfasst man drei Zeolithe — Natrolith, Skolezit und Mesolith — von gleicher oder doch annähernd gleicher Krystallform, aber verschiedener Zusammensetzung.

Der Natrolith oder Natron-Mesotyp hat nach den Analysen von Klaproth, Fuchs, Thomson, v. Kobell und Anderen eine Zusammensetzung, welche der Formel



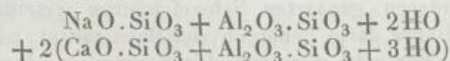
entspricht. Er enthält 9,32 Proc. Wasser. Dieselbe Zusammensetzung hat der Bergmannit (auch Spreustein genannt), welcher früher für ein skapolithartiges Mineral angesehen wurde¹⁾.

Der Skolezit oder Kalk-Mesotyp, nach den Analysen von Fuchs und Gehlen, v. Gülich, Riegel u. A., erhält die Formel



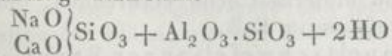
Sein Wassergehalt beträgt 13,57 Proc. Fuchs und Gehlen, sowie Riegel, fanden kleine — noch nicht 0,5 Proc. betragende — Mengen Natron darin.

Der Mesolith oder Natron-Kalk-Mesotyp wurde von Berzelius, Fuchs und Gehlen analysirt und demselben zufolge dieser Untersuchung die Formel



beigelegt. Er kann hiernach betrachtet werden, als bestehend aus 1 Atom Natrolith und 2 Atomen Skolezit. Er enthält 12,17 Proc. Wasser. Abweichend von demselben ist der Mesolith von Hauenstein zusammengesetzt, welcher nach Freismuth's Analyse aus 1 Atom Natrolith und 1 Atom Skolezit besteht, und etwa 13,5 Proc. Wasser enthält.

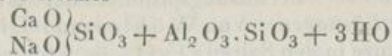
Zufolge neuerer Untersuchungen von G. Rose und Riefs²⁾ besitzen Natrolith und Skolezit keine ganz übereinstimmende Krystallform und zeigen sich auch in Betreff ihres elektrischen Verhaltens u. s. w. als zwei verschiedene Species. Zugleich bemerken die genannten Forscher, dass es kalkhaltige Natrolithe



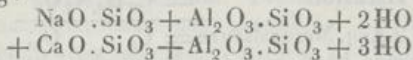
¹⁾ Th. Scheerer, Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXXV, S. 276.

²⁾ Annal. der Chemie und Physik, Bd. LIX, S. 368.

und natronhaltige Skolezite



gebe, und dass der größte Theil des sogenannten Mesoliths dahin gehören dürfte. Bestätigt sich dies, so bildet von den Mesolithen nur der Mesolith von Hauenstein eine eigene Species, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung:

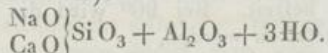


in der Mitte zwischen Natrolith und Skolezit steht und sich von beiden, nach Haidinger, zugleich durch eigenthümliche Krystallform unterscheidet.

Interessant ist die Beobachtung Thomson's¹⁾, dass in den Basalten von Giants Causeway in Schottland Krystalle vorkommen, welche äußerlich aus Skolezit, innerlich aus Mesolith bestehen. Doch dürfte letzteres kein wirklicher Mesolith, sondern ein natronhaltiger Skolezit seyn. Während der Kern dieser Krystalle 4,20 Proc. Natron erhält, findet sich in der umgebenden Masse keine Spur dieses Alkalis, dafür aber eine entsprechende Menge Kalkerde.

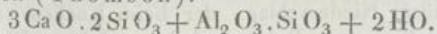
Als Mineralien, welche der Mesotyp-Gruppe sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als äußerer Kennzeichen mehr oder weniger nahe stehen, sind hier besonders noch folgende anzuführen.

Lehunit (Thomson):



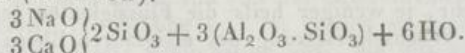
Der Lehunit ist also ein kalkhaltiger Natrolith mit 3 Atomen Krystallwasser. Ueber seine Krystallform ist leider nichts bekannt.

Glottalith (Thomson):

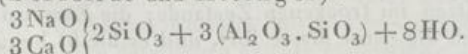


Der Glottalith krystallisirt, nach Thomson, in regulären Octaëdern. Zuweilen kommt er auch in Würfeln vor.

Brevicit (Sondén):

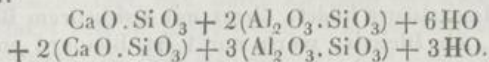


Mesole (Berzelius und Hisinger):



Vom Brevicit also nur durch den Wassergehalt verschieden.

Peonahlit (Chr. Gmelin). Berzelius giebt demselben die Formel:



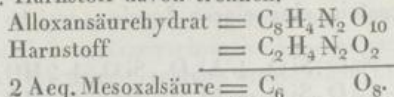
Für den Antrimolith und Stellit, welche ebenfalls hierher gehören dürften, ergeben sich nach den Analysen von Thomson keine Formeln mit wahrscheinlichen Verhältnissen.

Alle diese Zeolithe finden sich vorzugsweise in Basalten und basaltischen Mandelsteinen. Der früher mit den Namen Bergmannit und Spreustein belegte Natrolith, dessen oben gedacht wurde, bildet einen accessorischen aber sehr häufig auftretenden Gemengtheil des bekannten Zirkonsyenits im südlichen Norwegen. Th. S.

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. XXII, S. 426.

Mesoxalsäure. Zersetzungsproduct der alloxansuren Salze beim Kochen ihrer Lösungen. Von Wöhler und Liebig¹⁾ entdeckt. Formel der Säure in den Salzen: C_3O_4 . — Atomgewicht 625.

Sie entsteht aus der Alloxansäure dadurch, dass sich die Bestandtheile von 1 Aeq. Harnstoff davon trennen.



Die Mesoxalsäure kann aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich und sehr sauer; beim Kochen und Abdampfen der Lösung an der Luft bleibt sie unverändert. Mit Kalk und Barytsalzen giebt sie erst nach Zusatz von Ammoniak weisse Niederschläge. Characteristisch ist besonders ihr Verhalten gegen Silbersalze, s. mesoxalsaures Silberoxyd.

Mesoxalsaurer Baryt: $BaO.C_3O_4 + HO$. Erhitzt man eine heifs gesättigte Lösung von alloxansaurem Baryt zum Sieden, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der ein Gemenge von mesoxalsaurem, kohlensaurem und alloxansaurem Baryt ist; wird der Niederschlag, nachdem die erste Flüssigkeit abfiltrirt ist, weiter abgedampft, so setzt sich mesoxalsaurer Baryt in gelben, blättrigen Massen ab, den man durch Waschen mit Alkohol — zur Entfernung des Harnstoffs — von der Mutterlauge befreit. Bei 90° wird das Salz wasserfrei, bei 100° fängt es an zersetzt zu werden.

Mesoxalsaures Bleioxyd: $2PbO.C_3O_4$. In eine kochende Auflösung von essigsäurem Bleioxyd gießt man tropfenweise eine Auflösung von Alloxan oder Alloxansäure. Es bildet sich zu Anfang ein weisser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen zu einem feinen, schweren, krystallinischen Pulver wird, welches sich leicht aus der Flüssigkeit absetzt und die oben angeführte Zusammensetzung hat. Es ist jedoch immer mit etwas cyanursaurem Bleioxyd verunreinigt, und um so mehr, je weniger heifs die Flüssigkeiten gemischt werden, welches durch Wechselersetzung des essigsäuren Bleioxyds und Harnstoffs in der siedenden Flüssigkeit sich erzeugt. Das Bleisalz zerlegt sich beim Erhitzen im trockenen Zustande; die Zersetzung pflanzt sich von selbst durch die ganze Masse fort, und es bleibt beim gelinden Glühen reines gelbes Bleioxyd. Wird es mit etwas Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich, unter Entwicklung von salpetriger Säure, in oxalsaures Bleioxyd.

Die freie Mesoxalsäure bildet, direct mit essigsäurem Bleioxyd zusammengebracht, ein Bleisalz, worin nur 1 At. Bleioxyd enthalten ist, während das andere ersetzt ist durch 1 At. Wasser.

Mesoxalsaurer Kalk: $CaO.C_3O_4 + 2HO$. Er ist leichter löslich als der mesoxalsaure Baryt und schieft in dünnen Tafeln an. Bei 90° behält er die 2 Aeq. Wasser, bei 140° geht das eine weg, bei einer höheren Temperatur fängt er an zerstört zu werden und backt dabei zusammen.

Mesoxalsaures Silberoxyd: $2AgO.C_3O_4$. Die Mesoxal-

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XXVI, S. 298. Svanberg und Kolmodin, Berz. Jahresbericht, Bd. XXVII, S. 165.

säure giebt mit Silbersalzen bei Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure zu metallischem Silber reducirt wird: $2\text{AgO} \cdot \text{C}_3\text{O}_4 = 2\text{Ag} + \text{C}_3\text{O}_6$.

Lp.

Messing, *Laiton*, *cuiore jaune*, *brass*, werden die Legirungen aus Kupfer und Zink genannt. Früher pflegte man dieselben auf die Weise darzustellen, dass man granulirtes Kupfer mit geröstetem Galmei, dem Kohlenpulver zugemischt worden, in Tiegeln erhitze, zuletzt bis zum Schmelzen brachte und den erhaltenen Messingkönig noch ein oder mehrere Male unter Zusatz von etwas Zink umschmolz. Jetzt pflegt man zuerst Messingabfall, Blechschnitzel, schadhafte Kessel, aus der Stübbe verwaschene Körner u. s. w. in den Tiegel einzusetzen, niederzuschmelzen, den Tiegel aus dem Ofen zu nehmen, die Hälfte des zuzusetzenden Zinkes in 2 — 3 Quadratzoll großen Stücken, dann ebenso zerschlagenes Kupfer, darauf den Rest des Zinkes und zuletzt die zweite Hälfte des Kupfers nebst Kohlenstübbe zu schichten und im Windofen zusammen zu schmelzen. 41 Pfd. Bruchmessing werden mit 55 Pfd. Kupfer und 24 Pfd. Zink zusammengeschmolzen, wobei ein Abbrand von 2 — 3 Proc. zu entstehen pflegt.

Um Stückmessing (*arcot*) anzufertigen, gießt man das geschmolzene Metall in eine mit Gestübbe ausgekleidete angewärmte Lehmgrube und zerschlägt die noch glühende Masse. Dies wird von den Gelbgießern gekauft, welche nicht selbst die Mischung bereiten. Der größeren Bequemlichkeit wegen gießt man jetzt das Stückmessing in Eingüsse, welche große, sehr dicke Platten mit tiefen sich kreuzenden Furchen liefern. Man kann dann leicht die Platten in gleich große Stücke von annähernd gleichem Gewicht mit dem Hammer zerschlagen.

Soll Tafelmessing gefertigt werden, so füllt man einen großen Tiegel, der, vorher glühend gemacht, mit Kohlen umgeben, auf der Hüttensohle steht, mit dem Inhalt von vier der gewöhnlichen Schmelztiegel, streicht das Oxyd, die Stübbe u. s. w. zurück und gießt den Inhalt zwischen ein paar große Steinplatten aus, die mit gut bearbeitetem Lehm dünn beschlagen sind, der Kör oder Chör genannt wird. Vor jedem Guss wird ein dünner Anstrich mit Kuhmist gegeben. Die Granitplatten werden durch dazwischen gelegte glühende Kohlen vorher stark angewärmt, dann nach Entfernung derselben durch an den Rändern aufgelegte Eisenschienen in bestimmten Abstand von einander zu einer Form zusammengefügt, und, durch Klemmen und Keile zusammengehalten, im Winkel von 30° aufgerichtet. Um das Eingießen zwischen die Steine zu erleichtern, setzt man eine Art von Trichter auf, welche aus mit Lehm beschlagenem Eisenblech gefertigt und Steinmaul genannt werden. Formen aus Eisenguss kühlen das Messing zu rasch ab.

Die so erhaltenen Gusstafeln werden entweder zum Kesselschlagen verwendet, oder zwischen Walzen zu Blech, (*latun, plate,*) ausgestreckt, wobei man sie öfter glüht, um die Härte zu benehmen, dann in verdünnter Schwefelsäure, oder z. B. Alaunmutterlauge abgebeizt, häufig nach dem Trocknen mit Oel eingerieben und mit dem Schabmesser entweder mit der Hand oder unter einer Art von Hebelmaschine blank geschabt. Die dünneren Bleche werden Rollmessing, die dickeren Platten Tafelmessing genannt. Wenn Draht gefertigt werden

soll, werden die Tafeln in schmale Streifen geschnitten, *bandes à fil*, und diese dann im Drahtziehwerk weiter verarbeitet.

Knitter- oder Rauschgold, Dutsch gold, Dutsch metal wird sehr dünnes Messingblech genannt, welches unter Hämmern geschlagen wird, die 300 — 400 Schläge in der Minute geben, während 40 — 80 Blätter auf einander liegen. Die Kraft und Schnelligkeit der Schläge ertheilen ihm den Glanz und die Festigkeit, welche es auszeichnen. Bisweilen stellt man die dazu erforderliche Legirung auf dieselbe Weise wie den Lyoner Golddraht her, indem man nämlich schon dünn gewalztes Kupferblech Zinkdämpfen aussetzt.

Die Farbe und Eigenschaften des Messings hängen, abgesehen von der Beimischung fremder Metalle, die selbst in sehr kleiner Menge oft außerordentlich nachtheilig auf seine Dehnbarkeit, Festigkeit u. s. w. einwirken, von den Mischungsverhältnissen des Zinks und des Kupfers ab. 2 Aeq. Kupfer auf 1 Aeq. Zink, 791 Thle. auf 403 Thle., also ungefähr 2 Thle. des ersteren auf 1 Thl. des letzteren, liefern eine sehr brauchbare Mischung, die jedoch je nach der gewünschten Farbe, Härte oder Zähigkeit aufs aller mannigfaltigste abgeändert wird, so dass Legirungen von 27 — 45 Proc. Zinkgehalt benutzt werden, gewöhnlich aber von 70 Thln. Kupfer mit 30 — 35 Thln. Zink. Kleine Zusätze von Blei machen das Messing hart (*sec*), als Uhrmachermessing beliebt zur Bearbeitung auf der Drehbank, aber gar nicht zum Treiben und Walzen geeignet. Zum Hartlöthen von Messing benutzt man Gemische aus 2 Thln. Messing und 1 Thl. Zink, oder 1 Thl. Messing und $\frac{1}{6}$ Zinn, auch 8 Thle. Messing, 3 Thle. Zink, 1 Thl. Zinn u. s. w.

Als hämmerbares Messing wird eine Legirung angefertigt, welche aus 3 Thln. Kupfer auf 2 Thle. Zink besteht. Sie kann als eine chemische Verbindung von 3 Aeq. Kupfer mit 2 Aeq. Zink betrachtet werden, und hat die Eigenschaft, sich im glühenden Zustande hämmern zu lassen, die den meisten anderen Legirungen der beiden Metalle fehlt, wenn sie nicht sehr viel Kupfer enthalten.

Andere hierher gehörige Metallegirungen sind: Mosaisches Gold: 100 Thle. Kupfer, 52 — 55 Thle. Zink; rothes Messing, Rothguss, Tomback; zu denen auf 1 Thl. Zink mehr als $2\frac{1}{2}$ Thl. Kupfer genommen wird. Aus 11 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink stellt man in einigen Fabriken die Legirung her, die zu nächstem Blattgold, Goldschaum, Dutschgold oder Knittergold verarbeitet wird. Pirschbeck: 2 Thle. Kupfer und 1 Thl. Messing, Prinzmetall: 2 bis 3 Thle. Kupfer und 1 Thl. Zink. Manheimer Gold: 70 Thle. Kupfer, 30 Thle. Messing, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thle. Zinn. Bathmetal: 32 Thle. Messing, 9 Thle. Zink oder 45 Thle. Zink und 55 Thle. Kupfer. Platin, d. i. weiße Legirung zu Knöpfen: 8 Thle. Messing, 5 Thle. Zink oder 43 Thle. Kupfer, 57 Thle. Zink. Zu gleichem Zweck: 32 Thle. gelbes Messing, 3 — 4 Thle. Zink, 1 — 2 Thle. Zinn. V.

Messingerz, eine alte technische Benennung für ein natürlich vorkommendes Gemenge von Kupferkies und Zinkblende, welches — die Bestandtheile des Messings (Kupfer und Zink) enthaltend — zur Darstellung dieser Legirung angewendet werden kann. Th. S.

Metacetamid s. Propionamid.

Metacetamin syn. mit Propylamin.

Metaceton¹⁾, Product der trockenen Destillation verschiedener organischer Stoffe, wie Zucker, Stärke, Gummi, Mannit u. a., mit Aetzkalk. — Von Fremy entdeckt.

Formel: C_6H_5O oder $C_{12}H_{10}O_2$.

Man erhält diese dem Aceton in vielfacher Beziehung ähnliche Substanz, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Aetzkalk (am besten 10 bis 15 Pfund auf einmal) in einer gewöhnlichen Destillirblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist, gelinde erhitzt. Man entfernt das Feuer, sobald der Kalk sich durch das aus dem Zucker entbundene Wasser erhitzt, wodurch dann die Destillation von selbst fort- und zu Ende geführt wird. Es destillirt hierbei eine braun gefärbte Flüssigkeit über, welche durch mehrmaliges Rectificiren und Waschen mit Wasser von allen Verunreinigungen (Aceton) befreit werden kann (Fremy; Gottlieb).

Nach Cahours kommt das Metaceton auch in einigen Sorten käuflichen Holzgeistes vor. — Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von milchsaurem Kalk.

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Oel von angenehmen Geruch. Es siedet bei 84° .

Das Metaceton steht zur Propionsäure (Metacetonsäure) in ähnlicher Beziehung, wie das Aldehyd zur Essigsäure. Durch Destillation mit einer Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben lässt es sich leicht, wengleich nicht vollständig, in Propionsäure verwandeln. Die Reaction ist anfangs heftig, indem eine reichliche Menge Kohlensäure gebildet wird. Wenn man, sobald die Gasentwicklung nachlässt, die Vorlage wechselt, und fortfährt zu erhitzen, so geht ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure in die Vorlage über. — Eine ähnliche, aber noch viel unvollständigere Zersetzung des Metacetons bewirkt schmelzendes Kalihydrat, oder erhitzter Kalikalk. Das Metaceton ist isomer mit Mesityloxyd. H. K.

Metacetonitril s. Propionitril.

Metacetonsäure s. Propionsäure.

Metacetylharnstoff — Aethylharnstoff. — Von Wurtz²⁾ entdeckt.

Formel: $C_6H_8N_2O_2 = (C_4H_4 + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}})$

Diese dem Harnstoff homologe Verbindung entsteht auf ähnlichem Wege, wie der Harnstoff selbst, nämlich durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf cyansaures Aethyloxyd. Beide vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu einer in Wasser löslichen Flüssigkeit, woraus beim Verdampfen der Aethylharnstoff in schönen prismatischen

¹⁾ Fremy, Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. LIX, p. 6; auch in Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XV, S. 278. — Gottlieb, Annal. der Chemie, Bd. LII, S. 127. — Chancel, Compt. rend., T. XX, p. 1582, und T. XXI, p. 908. — Favre, Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XI, p. 80.

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXXI, S. 327.

Krystallen anschießt. Die Krystalle schmelzen leicht, und sind im Wasser und Alkohol löslich. Weitere Angaben über seine Eigenschaften fehlen. — Eine isomere Verbindung entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure durch Einwirkung von Wasser auf cyansaures Methoxyd (s. d.). H. K.

Metacinnamein s. Cinnamein.

Metagallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.

Metahumussäure s. Humus. Bd. III, S. 939.

Metaldehyd s. Aldehyd. Suppl.

Metalepsie s. Substitutionstheorie.

Metalläther nennt John die Auflösungen gewisser Metallsalze, z. B. von Quecksilber-Kupfer, Zink- und Eisen-Chlorid in Aether. Wp.

Metallbad s. Bad.

Metallbaum nennt man die baumartig verzweigten Niederschläge von Metallen, welche zuweilen entstehen, wenn man ein Metall durch ein anderes, welches grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff oder Chlor etc. hat, aus seinen Salzen ausscheidet. So z. B. Blei durch Zink, Silber durch Kupfer u. s. w. Wp.

Metallbutter nennt man wegen ihrer butterartigen Consistenz einige Metallsalze, wie das Antimon- und Zinchlorid (vergl. d. Art.). Wp.

Metalle, Metalloide. Die chemischen Elemente (s. d.) zerfallen in zwei Gruppen: Metalle und Nichtmetalle, welchen letzteren Berzelius die Benennung Metalloide (metallähnliche Körper) beigelegt hat. Mit Sicherheit kennt man bis jetzt 49 Metalle, nämlich :

- | | |
|---------------|------------------|
| 1) Kalium, | 16) Didym, |
| 2) Natrium, | 17) Zirkonium, |
| 3) Lithium, | 18) Mangan, |
| 4) Baryum, | 19) Eisen, |
| 5) Strontium, | 20) Zink, |
| 6) Calcium, | 21) Kobalt, |
| 7) Magnesium, | 22) Nickel, |
| 8) Aluminium, | 23) Kadmium, |
| 9) Beryllium, | 24) Blei, |
| 10) Thorium, | 25) Wismuth, |
| 11) Yttrium, | 26) Uran, |
| 12) Terbium, | 27) Kupfer, |
| 13) Erbium, | 28) Silber, |
| 14) Cerium, | 29) Quecksilber, |
| 15) Lanthan, | 30) Rhodium, |

- | | |
|----------------|---------------|
| 31) Palladium, | 41) Pelopium, |
| 32) Iridium, | 42) Niobium, |
| 33) Osmium, | 43) Wolfram, |
| 34) Ruthenium, | 44) Molybdän, |
| 35) Platin, | 45) Vanadin, |
| 36) Gold, | 46) Chrom, |
| 37) Zinn, | 47) Arsenik, |
| 38) Antimon, | 48) Tellur, |
| 39) Titan, | 49) Selen. |
| 40) Tantal, | |

Hierzu kommen wahrscheinlich noch Norium (s. d.), Donarium und Aridium; letzteres nach Ullgreen (Ann. der Chemie, Bd. 76, S. 239) ein eisenähnliches Metall, welches in einem Schwedischen Chromeisenstein enthalten ist. Das Donarium wurde neuerlich von Bergemann (Ann. der Physik, Bd. 82, S. 561) aufgefunden. Es bildet den Hauptbestandtheil eines Minerals (Orangit), welches, begleitet von Wöhlerit und Eukolit, im Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen vorkommt. Das Ilmenium (s. d.) Hermann's dürfte, nach neueren Untersuchungen, mit dem Pelopium identisch seyn. Metalloide oder — wohl richtiger — Nichtmetalle giebt es, so weit unsere hierüber erworbenen Erfahrungen reichen, nur zwölf. Diese sind:

- | | |
|--------------|------------------|
| 1) Schwefel, | 7) Kiesel, |
| 2) Phosphor, | 8) Bor, |
| 3) Fluor, | 9) Kohle, |
| 4) Chlor, | 10) Stickstoff, |
| 5) Brom, | 11) Wasserstoff, |
| 6) Jod, | 12) Sauerstoff. |

Die Metalle unterscheiden sich von den Metalloiden hauptsächlich durch folgende Eigenschaften:

1) Undurchsichtigkeit. Nur Gold und Selen besitzen diese Eigenschaften in weniger hohem Grade als die übrigen Metalle, indem ersteres in sehr dünnen Blättchen mit grüner, letzteres mit rubinrother Farbe durchscheinend ist.

2) Metallglanz. Eine eigenthümliche Art eines lebhaften Glanzes, den die Metalle auf Krystallflächen und im polirten Zustande zeigen, und welcher, zum Theil wenigstens, eine Folge ihrer Undurchsichtigkeit zu seyn scheint.

3) Das Vermögen, Wärme und Elektrizität in hohem Grade besser zu leiten, als andere Elemente. Auch hier macht das Selen eine Ausnahme, welches ein fast vollkommener Nichtleiter der Elektrizität und ein schlechter Wärmeleiter ist.

4) Geschmeidigkeit, oder das Vermögen eines Körpers, unter hinreichend starkem Drucke seine Form bleibend zu verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang seiner Massentheile aufgehoben wird. Nicht alle Metalle zeichnen sich in gleichem Grade durch diese Eigenschaft aus; Selen, Tellur, Antimon, Wismuth und Arsenik sind so wenig geschmeidig, dass sie sich mehr oder weniger leicht pulvern lassen.

5) Ein hohes specifisches Gewicht. Hierdurch sind besonders die sogenannten schweren Metalle charakterisirt, weniger die metallischen Radicale der Erden, und am wenigsten die der Alkalien, von denen z. B. Kalium specifisch leichter als Wasser ist.

Berzelius, welcher das Selen entdeckte, zählte dasselbe zu den

Metallen; andere Chemiker betrachten es als ein Nichtmetall. Für beide Ansichten lassen sich Gründe angeben, für letztere aber wohl gewichtiger, als für erstere. Wird das Selen nicht zu den metallischen Stoffen gezählt, so lässt sich der Begriff »Metall« folgendermaßen am schärfsten festhalten. Die Metalle sind Elemente, welche von den genannten fünf Eigenschaften wenigstens vier besitzen, und unter diesen stets Metallglanz und das Vermögen, Wärme und Elektrizität in ausgezeichnet hohem Grade zu leiten.

Metalllegirungen s. Legirungen.

Metallmoir s. Moiré métallique.

Metalloide s. Metalle.

Metalloxyde - säuren - salze, s. Oxyde, Säuren, Salze.

Metallsafran, Spießglanzsafran, braunrothes Antimonoxyd, *Crocus metallorum*, *Crocus antimonii*, *Antimonium s. Stibium oxydatum fuscum*, besteht, nach Berzelius, aus 1 Aeq. Antimonoxyd und 2 Aeq. Schwefelantimon nebst veränderlichen Mengen von Antimonoxyd-Kali.

Der Spießglanzsafran wird bereitet durch Verpuffen gleicher Theile gepulverten Schwefelantimons und Salpeter und Auslaugen der verpufften Masse mit Wasser. Die Pulver müssen recht fein und genau gemengt seyn. Die Verpuffung geschieht am besten im Freien, in einem gußeisernen Gefäße, durch Annäherung einer glühenden Kohle. Sie erfolgt rasch und mit glänzendem Lichte.

Ueber den Vorgang vergl. den Art. *Hepar antimonii*, Bd. III, p. 854.

Der Metallsafran ist ein dunkelbraunes oder rostfarbened Pulver, das keinen Geschmack besitzt und in Wasser unlöslich ist. In der Hitze schmilzt er zu einem dunkeln Glase. Säuren nehmen Antimonoxyd daraus auf. Man kann ihn zur Bereitung von Brechweinstein und Spießglanzbutte benutzen.

Wp.

Metallvegetation s. Metallbaum.

Metallurgie (von *μέταλλον*, Metall, Erz und *ἔργειν*, darstellen, bearbeiten) ist, im weitesten Umfange des Wortes, die Lehre von den Processen, durch welche die Metalle und gewisse Verbindungen derselben aus den Erzen dargestellt werden. Die Metallurgie im engeren Sinne, oder die eigentlich sogenannte Metallurgie umfasst nur diejenigen dieser Prozesse, deren Ausführung im Großen (in Hüttenwerken) zu geschehen pflegt. Vollkommen scharfe Gränzen zwischen der allgemeinen Metallurgie und der genannten scharfer umfassenen Doctrin lassen sich nicht ziehen, da der Begriff von einer Gewinnung im Großen ein relativer ist. Die Metalle, mit welchen sich die Metallurgie im engeren Sinne beschäftigt, sind: 1) Eisen, 2) Zinn, 3) Zink, (und Kadmium), 4) Wismuth, 5) Kupfer, 6) Blei, 7) Silber, 8) Gold, 9) Platin, 10) Quecksilber, 11) Antimon, 12) Arsenik, 13) Nickel,

14) Kobalt und 15) Chrom. Die zehn ersten derselben werden in den Hüttenwerken fast nur metallisch dargestellt, von den drei folgenden gewinnt man zugleich auch gewisse Verbindungen, und die letzten zwei werden ausschließlich im verbundenen Zustande gewonnen. — Die metallurgischen Prozesse, welche fast alle auf chemischen Principien beruhen, erfordern zunächst gewisse Apparate, in welchen dieselben ausgeführt werden können; und da die meisten dieser Prozesse auf dem heißen oder trocknen Wege, d. h. unterstützt durch eine künstlich erhöhte Temperatur und ohne Beihülfe wässriger Liquida vorgenommen werden, so sind Brennmaterialien ein zweites Haupterforderniss. Bei der Anwendung der letzteren kommt es darauf an, dass der größtmögliche Nutzeffect derselben erreicht, d. h. dass aus einer bestimmten Quantität irgend eines der angewendeten Brennmaterialien sowohl ein möglichst hoher Wärmegrad, als auch die größtmögliche Wärmemenge entwickelt werde. Die Mittel, welcher man sich zur Erreichung dieses zwiefachen Zweckes bedient, können unter dem Namen Wärme-Beförderungsmittel zusammengefasst werden. Die Metallurgie lässt sich hiernach in einen präparativen und in einen applicativen Theil sondern. Der präparative Theil umfasst: 1) die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen, besonders in Bezug auf die dabei zu Grunde liegenden chemischen Principien; 2) die Beschreibung der Apparate, in welchen die metallurgischen Prozesse ausgeführt werden; 3) die Lehre von den Brennmaterialien; 4) die Lehre von den Wärme-Beförderungsmitteln. Der applicative Theil enthält: die Lehre von der Gewinnung der einzelnen Metalle und gewisser ihrer Verbindungen. — Karsten's System der Metallurgie; geschichtlich, statistisch, theoretisch und technisch dargestellt. Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie, mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien.

Th. S.

Metallverwandlung s. Alchemie.

Metalyse, von Döbereiner gebraucht für Katalyse.

Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure, von Fremy als Zersetzungsproduct der Margarinschwefelsäure durch kaltes Wasser entdeckt. (Vergl. Margarin, Verwandlungen durch Schwefelsäure.)

Fe.

Metamerie s. Isomerie.

Metamekonsäure syn. mit Komensäure s. d.

Metamylen s. Amylen. Suppl.

Metanaphtalin s. Pinusharz.

Metantimonsäure s. Antimonsäure. Suppl.

Metapektinsäure s. Pektinsäure.

Metaphosphorsäuren s. Phosphorsäuren.

Metaschleimsäure s. Schleimsäure.

Metastearinsäure haben Laurent und Gerhardt die Margarinsäure genannt, weil, nach ihrer Ansicht, die Talgsäure dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie bis jetzt der Margarinsäure zugeschrieben wird, was übrigens noch weiterer Beweise bedarf. Fe.

Metastyrol s. Styrol.

Metasulfammonsäure

Metasulfazilsäure

Metasulfazinsäure

Metasulfazotinsäure

s. sulfazinige Säure.

Metaweinsäure s. Weinsäure.

Metaxit. So hat Breithaupt ein wasserhaltiges Talksilicat genannt, welches sich in Massen von faserig krystallinischer — gewöhnlich von sternförmig faseriger — Structur auf Klüften des körnigen Kalksteins der Grube Zweigler bei Schwarzenberg (im Sächsischen Erzgebirge) findet. Plattner (dessen Probirkunst mit dem Löthrohr, 2te Auflage, S. 211, 472 und 653) hat dasselbe analysirt, und dabei folgende Resultate erhalten:

	a.	b.
Kieselerde . . .	40,0 . . .	43,60
Thonerde . . .	10,7 . . .	6,10
Eisenoxyd . . .	2,3 . . .	2,80
Talkerde . . .	32,8 . . .	34,24
Kalkerde . . .	1,1 . . .	—
Wasser . . .	12,6 . . .	12,67
	99,5	99,41

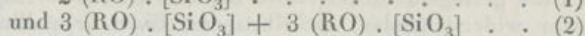
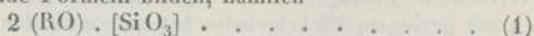
Die diesen Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

$$\begin{array}{cccc} \text{Si} & \text{R} & \text{R} & \text{H} \\ a = 20,8 & : 5,7 & : 13,1 & : 11,2 \\ b = 22,65 & : 3,69 & : 13,63 & : 11,26 \end{array}$$

woraus man verschiedene monströse Formeln (Rammelsberg, Supplem. III, S. 79) abgeleitet hat. Allem Anscheine nach tritt die Thonerde in diesem Minerale als elektro-negativer Bestandtheil auf, und zwar polymer-isomorph (s. Isomorphismus, polymerer) mit der Kieselerde. Setzt man daher $3\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{SiO}_3$ und $3\text{HO} = \text{RO}$, so ergeben sich die Sauerstoff-Proportionen

$$\begin{array}{l} a = 24,6 : 16,8 \\ b = 25,11 : 17,38 \\ \text{im Mittel} = 24,86 : 17,09 \end{array}$$

also nahe wie $25,5 : 17 = 3 : 2$. Hieraus lassen sich zwei numerisch gleichbedeutende Formeln bilden, nämlich



Welche derselben dem Metaxit zukommt, lässt sich einstweilen nicht bestimmen. Da Aphrodit, Pyrosklerit, Pikrophyll, Chonikrit, Seybertit und Xantophyllit ebenfalls nach der Sauerstoff-Proporcion $[\text{SiO}_3] : (\text{RO}) = 3 : 2$ zusammengesetzt sind (s. d. Artikel *Isomorphismus*, Bd. IV, S. 181 u. 182), so dürften diese Mineralien nicht alle identisch seyn, sondern einige der Formel (1), andere der Formel (2) entsprechen. — Ein von Delesse unter dem Namen Metaxit untersuchtes Mineral (Rammelsb. Supplem. II, S. 29) ist Chrysotil (s. d. Art. *Isomorphismus*, Bd. IV, S. 180).

Th. S.

Metazinnsäure s. Zinnsäure.

Metelainsäure syn. mit Metoleinsäure.

Metellagsäure syn. mit Rothgallussäure s. d. unter Gallussäure. Bd. III, S. 256.

Meteoreisen. Ein zu den meteorischen Mineralien (s. d.) gehöriger, hauptsächlich aus Eisen und Nickel bestehender Körper, welcher einen gewöhnlichen Gemengtheil der Meteorsteine (s. d.) ausmacht.

Th. S.

Meteorische Mineralien sind die als Gemengtheile der Meteorsteine (s. d.) auftretenden Mineralkörper. Neuere Forschungen haben die früher bekannte geringe Anzahl derselben bedeutend vermehrt. Shepard in seinem *Report on Meteorites*¹⁾ zählt deren 37 auf, wobei einige neuerlich nachgewiesene Species — Labrador, Oligoklas — noch nicht berücksichtigt sind. Mehrere dieser Mineralkörper sind jedoch offenbar secundäre Producte (durch chemische Veränderungen der meteorischen Mineralien in unserer Atmosphäre entstanden), und gehören deshalb nicht zu den wirklich meteorischen Massen; einige andere sind chemischerseits zu wenig untersucht, um ihnen mit Sicherheit eine Stelle in der Reihe der übrigen anzuweisen. Es wird daher genügen, von den meteorischen Mineralien hier folgende anzuführen.

1) Nickeleisen oder eigentlich sogenanntes Meteoreisen. Im Wesentlichen aus Nickel und Eisen, in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden, bestehend. Dehnbar und geschmeidig, von hakigen Bruch und lichtstahlgrauer Farbe. Gewöhnlich bräunlich und schwärzlich angelauten oder mit einem deutlichen Ueberzuge von Rost bedeckt. Krystallform: tesserale. Ein als reguläres Octaëder ausgebildeter Krystall wurde von Shepard an einem Meteoreisen von Nord-Carolina (Grafschaft Guildford) erkannt. Auch deuten die inneren Structurverhältnisse dieses Minerals, welche sich durch Aetzen polirter Flächen desselben mit Salpetersäure sichtbar machen lassen — Widmanstädten'schen Figuren — auf tesserale Krystallgestalt hin. Diese

¹⁾ Sillim. Americ. Journ. [2], Vol. II, p. 377. — Im Auszuge in Rammelsb. Handwtrb. Supplem. 4, S. 156.

Figuren scheinen hauptsächlich durch den in der Masse des Meteoreisens ungleich vertheilten Nickelgehalt hervorgebracht zu werden. In einem Nickeleisen mit geringem Nickelgehalte hat sich ein, dem Angriffe der Säuren mehr widerstehendes, nickelhaltigeres Eisen krystallinisch ausgeschieden. Die specifischen Gewichte verschiedener Meteoreisen variiren zwischen 6,5 und 8,9, was theils von Undichtheit und zufälligen Einnengungen, theils aber auch von verschiedener chemischer Constitution herrührt. Analysen von Meteoreisen haben Klaproth, John, Wehrte, Boussingault, Langier, v. Holger, Stromeyer, Shepard, Berzelius, Duflos, Rammelsberg und Andere angestellt. Bei den älteren dieser Analysen wurden mehrere Bestandtheile übersehen, welche, wenn man sie auch nicht als wesentliche betrachten kann, doch in keinem Meteoreisen ganz zu fehlen scheinen.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Eisen . . .	83,29	85,04	66,56	83,67	93,78	88,04	88,23	90,91	92,58	83,57	91,88	92,33
Nickel . . .	11,84	8,12	24,71	7,83	3,81	10,73	8,52	8,46	5,71	12,67	5,52	6,23
Kobalt . . .	1,26	3,59	—	0,69	0,21	0,46	0,76	—	—	—	0,53	0,67
Mangan . . .	0,64	0,61	—	0,58	—	0,13	Spur	—	—	—	—	?
Chrom . . .	—	—	3,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupfer . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	0,05
Zinn . . .	—	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—	—	—
Arsenik . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Calcium . . .	0,43	1,63	—	1,08	—	0,05	—	—	—	—	—	—
Magnesium . . .	0,48	0,23	—	0,10	—	—	0,28	—	—	—	—	—
Aluminium . . .	1,38	0,77	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	—
Silicium . . .	0,68	0,01	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	0,03
Schwefel . . .	—	—	4,00	—	Spur	Spur	Spur	—	?	FeS 2,40	—	—
Chlor . . .	—	—	1,48	—	—	—	—	—	—	0,91	—	—
Kohle . . .	—	—	—	—	—	0,94	—	—	—	—	—	0,52
Ungelöster Rückstand.	—	—	—	4,78	2,20	0,48	2,21	0,50	1,40	—	2,07	0,18
	100,00	100,00	99,99	99,06	100,00	100,00	100,00	99,87	99,69	99,55	100,00	100,01

(1) Meteoreisen von Hraschina bei Agram, nach v. Holger. (2) M. von Lenarto, nach demselben. (3) M. von Clairborne im District Alabama im Nord-Amerika, nach Jackson. (4) M. von Bohumilitz in Böhmen, nach v. Holger. (5) Dasselbe M., nach Berzelius. (6) M. aus Sibirien (die Pallas'sche Masse), nach demselben. (7) M. von Elbogen in Böhmen, nach demselben. (8) M. von Texas, nach Silliman und Hunt. (9) M. von Cambria bei Lockport, im Staate New-York, nach demselben. (10) M. von Alabama, nach Hayes. (11) M. von Braunau, nach Duflos und Fischer. (12) M. von Seelägen bei Schwibus, nach Rammelsberg.

In Betreff des ungelösten Rückstandes, welchen man bei fast allen Meteoreisen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erhält, hat man ermittelt, dass derselbe größtentheils aus Phosphormetallen, besonders Phosphoreisen, besteht. Bei der Behandlung des Meteoreisens von Bohumilitz (5) mit verdünnter Salpetersäure erhielt Berzelius einen Rückstand, welcher theils aus schweren Schüppchen, theils aus einem leichteren Gemenge von Kieselerde und einer schwarzen Substanz bestand. Letztere war eine nickelreiche Verbindung von Eisen und Phosphor, gemengt mit einer brennbaren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Materie, so wie mit Spuren von Chromeisenstein. Jene Schüppchen fand Berzelius zusammengesetzt aus

Eisen	65,987
Nickel	15,008
Silicium	2,037
Kohle	1,422
Phosphor	14,023

98,477.

Eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, nach Berzelius, der unlösliche Rückstand des sibirischen Meteoreisens (6) und der des Elbogener (7).

	(6)	(7)
Eisen	48,67	68,11
Nickel	18,33	} 17,72
Magnesium	9,66	
Phosphor	18,47	14,17
	95,13	100,00.

Beim Meteoreisen von Texas (8) besteht der Rückstand, nach Silliman und Hunt, größtentheils aus Magneteisen, und enthält silberweifse Blättchen, welche entweder reines Nickel oder doch eine sehr nickelreiche Eisenlegirung sind. Von Königswasser wird der Rückstand fast ganz gelöst, und hinterlässt nur eine graphitartige Kohle. Als Ganzes analysirt, ergab sich folgende Zusammensetzung:

Eisen	31,2
Nickel	42,8
Phosphor	4,0
Kohle	5,0
Kupfer }	9,3
Antimon? }	
Sauerstoff }	7,7
Verlust }	

100,0.

Der Rückstand des Meteoreisens von Lockport (9) enthielt 44,1 Eisen, 24,5 Nickel, 11,4 Phosphor und 10,0 Silicium(?). Der Chlorgehalt des M. von Alabama (10) ist durch besondere Versuche von Jackson und von Berzelius bestätigt worden. Das Chlor ist als Chloreisen dem Nickeleisen beigemischt, und veranlasst eine Ausschwitzung von wässrigem Eisenchlorür.

Die von Chlorwasserstoffsäure ungelösten Rückstände des M. von Braunau (11) und von Seeläsgen (12) bestehen, nach Duflos und Rammelsberg, aus:

	(11)	(12)
Eisen	56,430	59,23
Nickel	25,015	26,78
Kupfer	—	0,78
Zinn	—	0,20
Chrom	2,850	—
Schwefel	—	0,26
Kohle	1,156	6,62 (Verlust)
Phosphor	11,722	6,13
Kieselerde	0,985	—
	98,158	100,00.

Der Rückstand (12) zeigte sich deutlich krystallisirt. Er bestand größtentheils aus silberweißen, glänzenden, sehr magnetischen Nadeln. Da derselbe aber, wie es schien, immer noch mit kleinen Fragmenten der Hauptmasse (?) gemengt war, die sich selbst durch wiederholtes Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nicht fortschaffen ließen, so lässt sich durch die Analyse kein sicherer Schluss auf seine Zusammensetzung machen. Jedenfalls dürfte derselbe im Wesentlichen aus Eisen, Nickel und Phosphor bestehen, und die Kohle nur mechanisch beigemischt seyn.

2) Gediogen Eisen. Ist bis jetzt nur in zwei Meteorsteinen nachgewiesen worden, nämlich in dem von Scriba (New-York) und in dem von Walker-County (Alabama). Nach Shepard soll es ein ganz reines Eisen, wenigstens frei von Nickel, Chrom und Kohle seyn. Der meteorische Ursprung des Eisens vom erstgenannten Fundorte blieb lange zweifelhaft, kann es aber kaum länger seyn, seitdem das Eisen von Walker-County entdeckt wurde. Dieses findet sich als 165 Pfund schwere Masse in einer öden Gegend, in welche es jedenfalls nicht durch Menschenkraft versetzt wurde. Specif. Gew. = 7,26 — 7,5.

3) Kohlenstoff-Eisen (natürlicher Stahl, Meteorstahl). Soll in den Meteorsteinen von Randolph County und Bedford County in Nord-Amerika vorkommen, und sich durch sehr krystallinische Structur auszeichnen. Ein nickelhaltiges Kohlenstoff-Eisen (Nickelstahl) von röthlich grauer Farbe und einem specif. Gew. = 7,117 findet sich angeblich im Eisen von Otsego County (New-York). Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

4) Phosphor-Nickeleisen, von Shepard Dyslytit genannt, ist das schwärzlich braune Pulver, welches bei der Auflösung der meisten Meteorisen in Säuren als Rückstand bleibt, und dessen Menge von 0,25 bis 2,25 Proc. steigt. Aufser jenen Hauptbestandtheilen mitunter Magnesium, Silicium u. s. w. enthaltend, wie bereits beim Nickeleisen (1) angeführt wurde. Ein Phosphor-Nickeleisen, welches in stahlgrauen Blättchen und Körnern im Steine von Arva vorkommt und, nach Patera, aus 87,20 Eisen, 4,24 Nickel, 7,26 Phosphor und etwas Kohlenstoff besteht, ist von Haidinger Schreibersit genannt worden.

5) Graphit. In dem Meteorisen von Cocke County, Tennessee, und dem von Seelägen bei Schwibus nachgewiesen.

6) Schwefel. Kleine Körner gediegenen Schwefels wurden im Meteorsteine von Bishopville gefunden.

7) Magnetkies. G. Rose erkannte dieses Mineral im Meteorstein von Juvenas. Shepard fand es in den Meteorsteinen von Richmond und Cocke County (Tennessee) als Krystalle, welche eine Combination der sechsseitigen Säule mit zwei hexagonalen Pyramiden und dem basischen Flächenpaare sind. Specif. Gew. = 4,454. In dem Meteorisen von Seelägen sind cylindrische Kerne eines körnigen Sulfurets von bräunlich speisgelber Farbe eingewachsen. Specif. Gew. = 4,787. Nach Rammelsberg ist dieses Sulfuret Schwefeleisen, jedoch nicht eigentlicher Magnetkies, sondern FeS. Diese Verbindung soll, nach Fischer, auch im Meteorisen von Braunau vorkommen. Eisensulfuret — Magnetkies oder FeS — scheint, wenn auch meist in geringer Menge, in vielen Meteorsteinen als Gemengtheil aufzutreten.

8) Schreibersit. So nennt Shepard ein Mineral aus dem Stein von Bishopville, welches bräunlich schwarze Körner oder ge-

streifte Prismen von unvollkommenem Metallglanz bildet, und im Wesentlichen aus einem Chromsulfuret bestehen soll. Vor dem Löthrohre reagirt es deutlich auf Schwefel und Chrom, zugleich aber zeigt es auch einen beträchtlichen Eisengehalt, der, nach Scheerer, von beigemengtem Magnetkies herrührt.

9) **Magneteisen.** Nach Scheerer in dem von Säuren nicht gelösten Rückstände einiger Meteoreisen enthalten. Berzelius fand es im Steine von Alais.

10) **Chrom Eisen.** Sein Vorkommen in einigen Meteorsteinen ist unzweifelhaft. Im Stein von Ensisheim findet es sich in Krystallen, welche eine Combination des Octaëders mit dem Rhombendodekaëder sind.

11) **Olivin.** Ein Gemengtheil vieler Meteorsteine. Besonders ausgezeichnet und in beträchtlicher Menge in der bekannten sibirischen, von Pallas entdeckten Meteoreisenmasse vorkommend. Dieser Olivin besteht, nach Walmstedt, aus 40,83 Kieselerde, 47,74 Talkerde, 11,53 Eisenoxydul, 0,29 Manganoxydul nebst Spuren von Kalkerde und Thonerde. Später hat Berzelius 0,17 Zinnoxid darin nachgewiesen. Die Olivine anderer Meteorsteine besitzen einen geringen Nickelgehalt.

12) **Chladnit.** Soll ein Talkerdesilikat von wahrscheinlich anderer Zusammensetzung als der Olivin seyn. Bildet mehr als Zweidrittel des Steins von Bishopville. Unvollkommne Krystalle, zuweilen fast 1 Zoll im Durchmesser, an denen sich ein monoklinoëdrisches Prisma erkennen lässt. Spaltbar unter Winkeln von 60° und 120° . Farbe weiß; Glasglanz. Härte wie Orthoklas, mitunter etwas größer. Specif. Gew. = 3,116. Schmilzt vor dem Löthrohr mit Phosphoreszenz zu einem weißen Email.

13) **Augit.** In vielen Meteorsteinen, wie z. B. in denen von Blansko in Mähren, Chantonnay (?), Chateau-Renard, Klein-Wenden bei Nordhausen, Juvenas u. s. w. theils als mineralogisch erkennbarer Gemengtheil auftretend, theils durch die chemische Analyse auf seine Anwesenheit schließen lassend.

14) **Labrador.** Die Analysen mehrerer Meteorsteine, namentlich der von Richmond (Virginien), Chateau-Renard, Klein-Wenden bei Nordhausen u. s. w. führen darauf, dass diese Feldspathart einen ihrer Gemengtheile bilde.

15) **Anorthit.** Im Meteorsteine von Juvenas, wie Shepard vermuthet und Rammelsberg nachgewiesen hat.

16) **Oligoklas.** Die Meteorsteine von Blanska, Chatonnay und Utrecht scheinen Oligoklas zu enthalten.

17) **Jodolith.** Unter diesem Namen führt Shepard ein chemisch nicht näher untersuchtes Silikat auf, welches in dem Meteorstein von Bishopville vorkommt. Es bildet derbe, rundlich eckige Körner von dreifachem Blätterdurchgange, blass smalteblauer Farbe, Glasglanz und Feldspathärte. Vor der Löthrohr leicht und mit Kochen zu einem blasigen, ungefärbten Glase schmelzend. Von Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegt.

18) **Glimmer.** Soll in kleinen bräunlich grauen Blättchen im Nickeleisen eines Meteorsteines von Weston eingewachsen vorkommen.

19) **Sphenomit.** Bräunlich graue, dünne tafelfartige Krystalle in den Augitkrystallen des Steins von Juvenas eingewachsen. Nach seiner Reaction vor dem Löthrohr ein sphenähnlicher Körper,

20) Apatoid nennt Scheerer ein in den Steinen von Richmond und Bishopville sparsam eingewachsenes Mineral, welches in seinem Aeußeren — es bildet gelbe Körner — einige Aehnlichkeit mit Apatit zeigt, aber keine Phosphorsäure enthält.

21) Apatit scheint in geringer Menge, als gelblich grüne Körner, im Stein von Richmond vorhanden zu seyn.

22) Verschiedene Salze. Durch Wasser aus einigen Meteorsteinen in geringer Menge extrahirbar. Shepard führt folgende anschwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Nickeloxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, unterschwefligsaures Natron, unterschwefligsaure Talkerde, Eisenchlorid, Nickelchlorür, Kobaltchlorür, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium. Dieselben dürften größtentheils Producte von Zersetzungen seyn, welche die Meteorsteine erlitten haben, seitdem sie sich in unserer Atmosphäre befinden. — Berzelius fand, dass der Meteorstein von Alais im Wasser zerfällt, indem die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, nebst einem organischen Stoff und etwas Nickelsalz daraus extrahirt wurden.

Th. S.

Meteorschleim. Obwohl das Niederfallen meteorischer Massen von flüssiger, schaum- oder gallertartiger Beschaffenheit an mehreren Orten mit unzweifelhafter Sicherheit beobachtet worden ist ¹⁾, so hat man doch von der chemischen Constitution dieser Substanzen bisher fast so gut wie gar keine Kenntniss erlangt. Ein Hauptgrund hiervon ist der, dass dieselben alle von mehr oder weniger flüchtiger Natur zu seyn scheinen, wodurch sie bereits kurze Zeit nach ihrem Niederfallen wieder verschwinden. Eine im Jahre 1815 in der Nähe von Gotha niedergefallene Meteormasse dieser Art, deren Fall durch einen jungen Mann Namens Koch beobachtet wurde ²⁾, war von gallertartiger Consistenz und, im Mondlichte besehen, von dunkelgrauer Farbe, ihr Geruch im frisch gefallenen Zustande war schwefelleberähnlich, zugleich aber niesenerregend. In der warmen Hand zerlief sie zu einer dicken Flüssigkeit, welche schnell verdunstete und dabei einen starken Geruch, wie von brennenden Phosphor-Schwefelhölzchen, verbreitete. Eine Quantität dieser Masse, etwa so groß wie ein Taubenei, in ein rothes Schnupftuch gethan, war nach einigen Stunden mit Zurücklassung eines scharf begränzten Fleckes verdunstet. Der Fleck liefs sich auswaschen, ohne dass sich die Farbe des Tuches verändert zeigte. Aus dieser Beschreibung scheint hervorzugehen, dass diese meteorische Substanz schwefel- und phosphorhaltig war, dass sie keine freie starke Säure und vielleicht auch kein — oder doch nur wenig — Wasser enthielt.

Th. S.

Meteorstahl nennt man sowohl das natürlich vorkommende meteorische Kohlenstoff-Eisen (s. Meteorische Mineralien) als auch einen künstlichen Stahl, dem eine kleine Quantität Nickel zugesetzt wurde. Ein solcher nickelhaltiger Stahl soll sich durch Zähigkeit und Härte auszeichnen, zugleich aber dem Rosten sehr unterworfen seyn. Th. S.

¹⁾ Gehler's physikal. Wörterb., Bd. VI, S. 2096. — ²⁾ Annalen der Physik, Bd. XXXVI, S. 315.

Meteorstaub. Dass die mehrfach beobachteten sogenannten Staubregen oder Staubfälle tellurischen Ursprungs seyen, liegt jedenfalls viel näher, als ihnen eine ähnliche Entstehung wie den Meteorsteinen zuzuschreiben. Nach Gibbs¹⁾ besteht ein auf ein Schiff im atlantischen Ocean niedergefallener Meteorstaub, nach Abzug von 18,53 Proc. Wasser und organischer Substanz, aus 45,580 Kieselerde, 20,547 Thonerde, 9,388 Eisenoxyd, 4,222 Manganoxyd, 11,771 kohlsaurer Kalk, 2,209 Talkerde, 3,645 Kali, 2,332 Natron und 0,306 Kupferoxyd. Ehrenberg hat in einigen solcher Staubarten Infusorienreste nachgewiesen, und die Ansicht begründet, dass heftige Stürme Staubmassen auf große Strecken, mitunter von dem Festlande eines Welttheiles bis zu dem eines anderen fortführen.

Th. S.

Meteorsteine. Die aus der Atmosphäre auf unseren Erdkörper herabgefallenen mineralischen Massen, von denen wir annehmen müssen, dass sie keines tellurischen Ursprungs sind, nennt man Meteorsteine oder Aërolithe. Alle Meteorsteine sind Mineralgemenge, und zwar durch die Art ihrer Gemengtheile — der meteorischen Mineralien (s. d.) — mehr oder weniger verschieden von einander. Als Beispiele dieser verschiedenen Zusammensetzung mögen die folgenden Angaben dienen.

Der unter dem Namen Pallas'sche Masse — nach seinem Entdecker Pallas — bekannte sibirische Meteorstein besteht größtentheils aus Nichteisen, welches Olivinkörner einschließt.

Der Meteorstein von Klein-Wenden bei Nordhausen ist, nach Rammelsberg, ein Gemenge von Olivin, Augit und Labrador, in welches Nichteisen (etwa 20 Proc.) nebst etwas Magnetkies (Eisensulfuret) und Chromeisen eingesprengt sind.

Der M. von Blansko in Mähren enthält, nach Berzelius, ungefähr 17 Proc. Nichteisen, 42 Proc. Olivin, $\frac{3}{4}$ Proc. Chromeisen nebst Zinnstein (Zinnoxid) und gegen 40 Proc. eines Silicat-Gemenges, welches Rammelsberg als aus Augit und Oligoklas bestehend betrachtet. Der M. von Chantonnay hat eine ähnliche Zusammensetzung.

M. von Chateau-Renard. Nach Dufrenoy fast zur Hälfte seiner Masse aus Olivin bestehend; Nichteisen etwa 10 Proc. Das Uebrige scheint hauptsächlich Augit und Labrador zu seyn.

M. von Utrecht. Die Untersuchung desselben durch v. Baumhauer ergibt ein Gemenge von Olivin, Augit, Oligoklas, Nichteisen (10 Proc.) und Magnetkies.

M. von Macedonien. Nach Berzelius: ein Silicatgemenge, in welchem ein olivinartiges Mineral, Nichteisen und Magnetkies eingesprengt sind.

M. von Richmond in Virginien. Fast zu Zweidrittel seiner Masse Olivin; ferner Labrador, Nichteisen, krystallisirter Magnetkies und etwas phosphorsaurer Kalk (Shepard).

M. von Lontalax bei Wiborg in Finnland. Nach Nordenskjöld: Olivin, Leuzit(?) und etwas magnetisches Eisen, verbunden durch eine graue lavaartige Substanz.

M. von Juvenas. Nach G. Rose: krystallisirter Augit mit Anorthit und Magnetkies.

¹⁾ Annalen der Physik, Bd. LXXI, S. 507.

Alle Meteorsteine sind auf ihrer Oberfläche, wo kein frischer Bruch vorhanden ist, mit einer dünnen schwarzen, mehr oder weniger glänzenden Rinde umgeben, die sich bei näherer Untersuchung als eine geschmolzene (verschlackte) Masse zu erkennen giebt. Dass dieselbe das Product einer starken, aber schnell vorübergehenden Erhitzung ist, welcher die Steine während ihres sehr beschleunigten Falles durch unsere Atmosphäre ausgesetzt waren, scheint keinem Zweifel unterworfen. Ob aber der Grund dieser Erhitzung ausschließlich der Friction zwischen der Luft und dem darin mit außerordentlicher Geschwindigkeit fortbewegten Steine zugeschrieben werden kann, oder noch in anderen Umständen zu suchen ist, lässt sich vor der Hand nicht beantworten. Mehrere Meteorsteine, deren Fall beobachtet wurde, hat man in einem erhitzten, mitunter glühendem Zustande gefunden, wie denn auch das Leuchten derselben während ihres Falles einen Beweis für einen solchen Zustand abgiebt. Die sogenannten Sternschnuppen sind fallende Meteormassen. Man hat zahlreiche Beobachtungen über die Erscheinungen gesammelt, welche die Meteorsteinfälle begleiten. Ueber diesen in das Gebiet der Physik gehörigen Gegenstand, so wie über manches andere hierher Gehörige, findet man eine Uebersicht in Gehler's physikal. Wörterb. Bd. VI, S. 2084.

Shepard hat in seiner oben citirten Abhandlung sämmtliche bisher in den Meteorsteinen nachgewiesenen chemischen Elemente zusammengestellt, und zwar zu einer Reihe, welche nach dem Grade der Häufigkeit ihres Vorkommens geordnet ist. Diese Reihe ist folgende: Eisen, Nickel, Magnesium, Sauerstoff, Kiesel, Schwefel, Calcium, Aluminium, Chrom, Natrium, Kalium, Kobalt, Kohle, Phosphor, Chlor, Mangan, Zinn, Kupfer, Wasserstoff (?), Titan, Arsenik. Wir erblicken hierin Stoffe, welche auch in unserer Erdkruste mit vorzugsweiser Häufigkeit auftreten, obwohl hier in anderer Reihe. Wenn schon dieses letztere Verhältniss die Meteorsteine im Ganzen als wesentlich verschieden von unseren Gebirgsarten herausstellt, so geschieht dies noch mehr durch das häufige Vorkommen metallischen Eisens und Nickels, welches dem uns zugänglichen Theile des Erdinnern ganz fremd ist. Welchen Ursprung die Meteorsteine haben, gehört nicht in den Kreis der Betrachtungen des Chemikers.

Die zahlreichste Sammlung von Meteorsteinen befindet sich in dem kaiserlichen Mineralien-Cabinete zu Wien. Partsch¹⁾ hat dieselbe beschrieben. Es waren damals 94 Meteorsteinstücke verschiedener Fundorte darin vorhanden.

In Betreff der Literatur über Meteorsteine und Meteorsteinfälle möge noch Folgendes angeführt werden. Die chemische und chemisch-mineralogische Beschaffenheit der Meteorsteine, wie sie sich aus den Untersuchungen verschiedener Chemiker ergibt, hat Rammelsberg in seinem Handwörterbuche, unter Anführung der wichtigsten Quellen, dargelegt. Wichtige Aufzeichnungen über Meteorsteinfälle sind von Chladni in mehreren Aufsätzen publicirt worden, welche sich theils in Gilbert's, theils in Poggendorff's Annalen befinden, und nach Chladni's Tode durch v. Hoff (ebenfalls in Poggendorff's Annalen) fortgesetzt worden sind. Als besondere Werke über Meteor-

¹⁾ Die Meteoriten oder vom Himmel gefallenen Stein- und Eisenmassen im k. k. Hof-Mineralien-Cabinete zu Wien. (1843.)

steine verdienen vorzugsweise genannt zu werden: Chladni, über Feuermeteore und über die mit denselben herabgefallenen Massen (Wien 1819); v. Schreiber, Beiträge zur Geschichte und Kenntniss meteorischer Stein- und Metallmassen (Wien 1820). Ein Literatur-Verzeichniss findet man in H. Kratter's Versuch einer Entwicklung der Grundbegriffe, die Meteorsteine und ihren Ursprung betreffend (Wien 1825).

Th. S.

Meter wird die Einheit des französischen Längenmaafses, der 40 Millionste Theil der Länge des Erdmeridians, genannt (s. Maafs, S. 5).

V.

Meterythrin syn. mit Telerythrin.

Meth wird die durch Gährung von Honig gewonnene Flüssigkeit genannt, welche besonders in Polen und Westpreußen als Getränk benutzt wird. Man löst zu dem Zwecke Honig in Wasser auf, kocht auf, schäumt ab, und setzt etwas Hefe oder Malzschrot zu und lässt vergähren. Häufig setzt man etwas Gewürz zu. Die vergohrene klare Flüssigkeit zieht man auf reine Fässer. Jung hat sie einen starken Geschmack nach Honig, der sich aber mit dem Alter vermindert. Häufig wird der Meth mit Most von Aepfeln, oder mit Wein, Bier, auch wohl mit Essig versetzt und dann Wein-, Bier-Meth u. s. w. genannt.

V.

Methionsäure¹⁾. Zersetzungsproduct des neutralen schwefelsauren Aethyloxyds durch Wasser; von Liebig entdeckt.

Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, den man in einer Kältemischung abkühlt, so entsteht neutrales schwefelsaures Aethyloxyd $C_4H_5O \cdot SO_3$, welches beim Stehen mit Wasser in Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure) zerfällt, wobei indessen jedesmal eine gewisse Menge von Methionsäure gebildet wird. Kocht man das durch Zusammenbringen von Aether und wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Product mit Wasser, so zerfällt die Aetherschwefelsäure in Alkohol und freie Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit neben freier Schwefelsäure nur Isäthionsäure und Methionsäure gelöst enthält. Neutralisirt man hierauf mit kohlensaurem Baryt und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so scheiden sich bei langsamem Verdampfen, bevor die Lösung sehr concentrirt geworden ist, Krystalle von methionsaurem Baryt aus, und in der Flüssigkeit bleibt der viel leichter lösliche isäthionsaure Baryt gelöst. Durch Zusatz von Weingeist fällt man aus der Lösung den noch gelösten Theil des methionsauren Baryts.

Die Methionsäure stellt man aus dem methionsauren Baryt durch Behandlung mit Schwefelsäure dar. Man versetzt die Lösung dieses Salzes mit einer genau ausreichenden Menge von Schwefelsäure, filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, dampft die Lösung anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade ein, und erhält sie hierbei als eine dicke, sehr saure Flüssigkeit, welche sich ohne Zersetzung kochen lässt. Die Zusammensetzung der Methionsäure wurde nicht bestimmt.

¹⁾ Liebig in Annalen der Pharm., Bd. XIII, S. 35, und Annales de Chim. et de Phys. [2] T. LIX, p. 184. — Redtenbacher in Annal. d. Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 356. — Wetherill in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXVI, S. 122.

Von den Salzen dieser Säure ist nur der methionsaure Baryt $2\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 4\text{SO}_3$ untersucht. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Barytsalz wird nochmals in Wasser gelöst, und durch abermaliges Fällen mit Weingeist in feinen weissen, permutterglänzenden Blättchen erhalten, welche dem chloresäuren Kali im Aussehen gleichen. Es löst sich in 40 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist. Die Auflösung wird durch kein Metallsalz gefällt. Das Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht, färbt sich in höherer Temperatur gelb, giebt Wasser, schwefelige Säure und Schwefel aus und hinterlässt schwefelsauren Baryt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es, ohne dass schwelligsaures Kali entsteht, zersetzt. Die Zusammensetzung des Barytsalzes wurde gefunden:

	Aeq.	Berechnet	Liebig	Gefunden	
				Redtenbacher	Wetherill
Kohlenstoff	2	3,46	3,53	3,42	2,78
Wasserstoff	6	1,73	1,80	1,78	1,93
Sauerstoff	2	4,61	—	—	—
Schwefelsäure	4	46,11	—	46,22	—
Baryt	2	44,09	—	—	44,25
		100,00			Stkr.

Methol (Holzgeistöl) bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist ein beständiger Begleiter des rohen Holzgeistes, aus welchem es von Kane¹⁾ und von Weidmann und Schweizer²⁾ abgeschieden und analysirt wurde.

Formel: C_{12}H_9 .

Zur Darstellung desselben löst man, nach Kane, in käuflichem Holzgeist Chlorcalcium bis zur Sättigung auf, unterwirft die syrupdicke Lösung einer Destillation aus dem Wasserbade, und trennt aus dem, bei dieser Temperatur erhaltenen Destillate, welches aus Methol, wenig Methoxydhydrat und einigen anderen Beimengungen des rohen Holzgeistes besteht, das erstere durch fractionirte Destillation. Die Vorlage wird gewechselt, sobald eine ölförmige Flüssigkeit übergeht und der Siedepunkt auf etwa 175° gestiegen ist.

Weidmann und Schweizer benutzen zur Darstellung des Methols ebenfalls das obige, bei der Siedhitze des Wasserbades übergegane Gemenge, welches sie Xylit nennen (vergl. d. Art. Methoxydhydrat). Sie unterwarfen dasselbe mit einem gleichen Gewicht Schwefelsäure der Destillation, und befreiten das erhaltene Methol von beigemengtem schwefelsauren Methoxyd durch Rectification, wobei nur das zuletzt Uebergehende aufgefangen wurde (vergl. d. Art. Mesiten).

Die Eigenschaften des Methols sind ziemlich unvollständig bekannt. Nach Kane bildet es ein farbloses Oel von aromatischem, harzartigem Geruch, welches sich durch Einwirkung von Luft und Licht färbt und dabei Sauerstoff aufnimmt. Weidmann und Schweizer beschreiben es als eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft nicht verändert, und einen dem Terpentingöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Es ist leichter als Wasser, löst sich nicht darin auf und kann bei etwa 175° unverändert überdestillirt wer-

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 168. — ²⁾ Annal. der Physik, Bd. XLIII, S. 599, und Bd. L, S. 291.

den. Der Umstand, dass das Methol, dessen Siedepunkt so hoch liegt, schon bei einer Temperatur, welche 100° nicht erreicht, aus dem mit Chlorcalcium gesättigten Holzgeist abgeschieden werden kann, ist bereits bei der Darstellung des Methoxyhydrats erklärt worden.

Da Weidmann's und Schweizer's Analysen des Methols in hohem Grade von einander abweichen, so müsste die oben aufgestellte Formel aus der Zusammensetzung des metholschwefelsauren Kalkes, von welchem jedoch nur eine Analyse gemacht worden ist, abgeleitet werden. Aus diesem Grunde dürfte die obige Formel noch nicht als ganz feststehend zu betrachten seyn, und da eine große Aehnlichkeit zwischen dem Methol, dem Kautschin und dem früher von Reichenbach unter dem Namen Eupion beschriebenen Kohlenwasserstoff, welcher bei 169° siedet, nicht zu verkennen ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich bei einer sorgfältigen Vergleichung dieser Körper ihre Identität herausstellen wird.

Chlorgas wirkt sehr heftig auf das Methol ein; es bildet sich dabei unter reichlicher Salzsäureentwicklung eine dunkelbraune, dickliche, schwere Flüssigkeit, die aber nicht näher untersucht ist.

Wird Methol mit Schwefelsäure zusammengeschüttelt, so vermindert es sich allmähig, und die Schwefelsäure schwärzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Setzt man nach einigen Tagen Wasser hinzu, so bilden sich drei Schichten. Die untere wässerige Schicht ist fast farblos und enthält Metholschwefelsäure; die beiden oberen Schichten bestehen aus unzersetztem Methol, welches abdestillirt werden kann, und aus einem Zersetzungsproducte des Methols, welches Weidmann und Schweizer Metholharz nennen, und für welches sie die Formel $C_{24}H_{16}O$ aufstellen.

Das Verhalten der Alkalien gegen Methol ist nicht untersucht worden. Bei der Behandlung des sog. Xylits erhielten aber Weidmann und Schweizer einige ölförmige Producte (Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz), welche Gemenge von verschiedenen Körpern mit Oxydationsproducten des Methols zu seyn scheinen. *Str.*

Metholharz s. Methol.

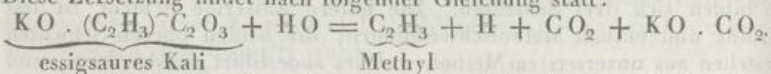
Metholschwefelsäure ist im freien Zustande noch nicht näher bekannt; Weidmann und Schweizer beobachteten einmal zufällig in einem Gemisch von Methol und Schwefelsäure die Bildung kleiner Krystalle, die sie für diese Säure halten, und für welche sie die Formel $H\ddot{O} \cdot SO_3 + C_{12}H_9SO_3$ aufstellen.

Das Kalksalz: $CaO \cdot SO_3 + C_{12}H_9SO_3$, wird erhalten, wenn man Methol und Schwefelsäure einige Zeit unter häufigem Schütteln in Berührung lässt, darauf Wasser zusetzt, und die untere wässerige saure Schicht mit Kalk sättigt. Die Lösung wird filtrirt, bei gelinder Wärme abgedampft und aus dem Rückstand, welcher aus Gyps und metholschwefelsaurem Kalk besteht, der letztere mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der Lösung schieft das Salz in großen Krystallen an. Es löst sich leicht in Wasser und wird beim Kochen der Lösung nicht zersetzt. Beim Erhitzen geht zuerst Methol über, später schwärzt sich die Masse und es entwickelt sich schweflige Säure. *Str.*

Methyl¹⁾, Radical des Holzgeistes und anderer Methylverbindungen, von Kolbe entdeckt. Formel: C_2H_3 .

Dieser gasförmige Körper entsteht, nach Frankland²⁾, durch directe Zersetzung von Jodmethyl durch Zink (nach dem im Art. Aethyl Suppl. S. 68 beschriebenen Verfahren), wenn man beide in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt. Es bilden sich dabei Jodzink und Methyl, welches letztere zum Theil als Gas in der Röhre comprimirt ist, zum Theil mit dem Zink eine chemische Verbindung, das Methylzink, eingeht (s. d. weiter unten). Beim Öffnen der Röhre entweicht das freie Methylgas in reichlicher Menge und lässt sich leicht über Quecksilber auffangen.


Dieselbe Verbindung wird durch Elektrolyse der Essigsäure erzeugt, wenn man den galvanischen Strom einer Bunsen'schen Kette von vier Elementen durch eine mäßig concentrirte wässrige Lösung von essigsaurem Kali gehen lässt (Kolbe³⁾. Sind dabei die Elektroden Platinplatten, so scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff in reichlicher Menge ab, und am positiven Pol entwickeln sich Methylgas und Kohlensäure, von welcher ein Theil gasförmig entweicht, ein Theil als kohlen-saures Kali zurückbleibt. Späterhin, wenn die Salzlösung an essigsaurem Kali ärmer und an kohlen-saurem Kali reicher wird, tritt auch Sauerstoff am positiven Pol auf, anfangs jedoch keine Spur davon. Diese Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Zur Darstellung des reinen Methyls auf dem letzteren Wege ist es nothwendig, die am positiven Pol auftretenden gasförmigen Producte von dem am andern Pole frei werdenden Wasserstoff gesondert zu erhalten, da die Gase, einmal gemengt, sich mechanisch nicht mehr trennen lassen. Man bedient sich dazu folgender Vorrichtung. Auf eine runde poröse Thonzelle wird ein an beiden Seiten offener kleiner Glas-cylinder von gleichem Durchmesser durch einen umgelegten Kautschuckstreifen luftdicht befestigt, die Zelle alsdann mit der Auflösung von essigsaurem Kali so weit gefüllt, dass dieselbe die Stelle, wo Glas und Thonzelle sich berühren, um wenigstens ein Zoll überragt, und darauf die obere Oeffnung durch einen gut passenden Kork luftdicht verschlossen. In dem Kork befindet sich, ebenfalls luftdicht (in einer dünnen Glasröhre) eingekittet, der Leitungsdraht, an welchem ein dünnes rundes Platinblech (als Elektrode) befestigt ist, das demnach gleichzeitig mit dem Kork in die Zersetzungszelle eingesenkt ist. Außerdem umschließt der Kork noch das Gasleitungsrohr. Die ganze Vorrichtung steht in einem weiteren offenen Glasgefäß, darin von einem cylindrisch gebogenen Kupferblech (die andere Elektrode) umschlossen, welches ebenfalls in einen Draht ausläuft. Füllt man darauf das äußere Gefäß mit einer Auflösung von essigsaurem Kali bis zur Höhe der Flüssigkeitssäule in der inneren Zelle, und elektrolysirt auf die

¹⁾ Das gasförmige Product von der Zusammensetzung des Methyls, welches Frankland und Kolbe durch Zersetzung von Cyanäthyl mittelst Kalium (beide nicht ganz wasserfrei) erhielten und unter dem Namen Methyl beschrieben haben (Annalen der Chemie, Bd. LXXV. S. 269), ist späterhin von denselben als Aethylwasserstoff: $(C_4H_5) \cdot H$ (mit dem Methyl isomer), erkannt worden.

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXXI. S. 213. — ³⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXIX. S. 275.

Weise, dass der positive Pol der Kette mit dem Platinblech in der inneren Zersetzungszelle in Contact steht, so entweichen Methylgas und Kohlensäure im raschen Strom durch die in den Kork eingesetzte Gasleitungsröhre. Um das Methylgas von der Kohlensäure zu trennen, lässt man das Gasgemenge durch einen mit concentrirter Kalilauge gefüllten Kugelapparat treten — eine  förmig gebogene Glasröhre, an deren längerem Schenkel ein System neben einander liegender Kugeln geblasen ist. Da das Methylgas außerdem noch durch eine geringe Menge eines riechenden Gases, welches durch rauchende Schwefelsäure zerstört wird (wahrscheinlich essigsäures Methylxyd) verunreinigt ist, so muss das Gas weiter noch drei Liebig'sche sog. Kaliapparate durchstreichen, dessen ersterer mit rauchender Schwefelsäure, der zweite mit Kalilauge und der letzte wieder mit gewöhnlicher Schwefelsäure (zum Trocknen bestimmt) gefüllt ist.

Das so erhaltene reine Methyl ist ein farb- und geruchloses Gas, im Wasser fast unlöslich und auch im Alkohol wenig löslich, durch eine Kälte von -16° nicht condensirbar, von 1,0365 specifischem Gewicht, nämlich

1 Vol. Kohlendampf . . .	0,8292
3 „ Wasserstoff . . .	0,2073
<hr/>	
1 Vol. Methyl	1,0365

Es verbrennt mit schwach bläulicher nicht leuchtender Flamme, ähnlich wie das Grubengas, mit dem es überhaupt eine große Aehnlichkeit besitzt. — Concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung darauf. Das Methyl verbindet sich ferner nicht direct mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, noch auch im Dunkeln mit Chlor. Gleiche Volumina Chlor und Methyl, im Dunkeln gemischt und dann dem Tageslicht ausgesetzt, vereinigen sich ohne Volumverminderung. Das Product ist jedoch nicht Methylchlorür, sondern besteht aus einem Gemenge von gleichen Volumen Salzsäuregas und einem Gas, welches, wenn es eine einfache chemische Verbindung wäre, nach der Formel: C_4H_5Cl , zusammengesetzt seyn müsste, also mit Chloräthyl isomer wäre, von dem jedoch Frankland vermuthet, dass es ein Gemenge sey von unzersetzttem Methyl und einem einfach gechlorten Methyl von der Formel: $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl \end{smallmatrix}\right.$. Letzteres Gas erhält man rein, wenn man 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Methyl vermischt und dem zerstreuten Tageslicht aussetzt. Es bilden sich hierbei ohne Volumveränderung 2 Vol. Salzsäuregas und 1 Volum gechlortes Methylgas. (Der mit dem Methyl isomere Aethylwasserstoff, durch Zersetzung von Jodäthyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser erhalten, liefert bei der Behandlung mit 2 Vol. Chlorgas unter bedeutender Volumverminderung neben Salzsäure eine ölige Flüssigkeit (Frankland¹).

Die Erfahrung, dass jenes Methylgas nicht mit ähnlichen starken Affinitäten begabt ist, wie manche andere organische Radicale, hat mehrere Chemiker veranlasst, die Identität desselben mit dem in den Methylverbindungen hypothetisch angenommenen Methylradical in Abrede zu stellen, und jenes Gas vielmehr nur für eine polymere Verbindung zu halten. Gerhardt und Andere, gestützt auf mancherlei Thatsachen, huldigen der Ansicht, dass das Aequivalent des freien Me-

¹) Annalen der Chemie, Bd. LXXVII, S. 239 ff.

thylgases durch die Formel $C_4 H_6$ auszudrücken sey. Obschon indessen manche Argumente für diese Annahme zu sprechen scheinen, so entbehrt auch die andere Ansicht ebensowenig der Begründung. Welche von beiden den Vorzug verdient, lässt sich gegenwärtig unmöglich bestimmen. Man ist daher wohl berechtigt, die einfachere Vorstellung, dass nämlich das Methylgas mit dem Radical der Methylverbindungen identisch sey, wenigstens so lange festzuhalten, bis erwiesen ist, dass das Aequivalent des freien Wasserstoffgases ebenfalls verdoppelt werden muss.

Verbindungen des Methyls. Das Methyl hat nicht nur in freier Form große Aehnlichkeit mit dem Wasserstoff, dessen Homolog es ist, sondern zeigt auch in seinen Verbindungen die größte Uebereinstimmung damit. Wenngleich die Verbindungen desselben mit den Haloiden die stark sauren Eigenschaften nicht besitzen, welche den entsprechenden Wasserstoffverbindungen eigenthümlich sind, so entbehren sie derselben doch keineswegs. Denn, wie Hofmann nachgewiesen hat (vergl. Art. Methylamin), vereinigt sich z. B. Jodmethyl direct mit dem Trimethylamin, ebenso wie Jodwasserstoffsäuregas und Ammoniak, zu einem neutralen Salz.

In wie hohem Grade das Methyl nebst seinen anderen Homologen befähigt ist, die Rolle des Wasserstoffs zu spielen, offenbart sich am deutlichsten bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, Arsens, Antimons, Phosphors etc., in denen, wie es scheint, der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent gegen Methyl ausgetauscht werden kann, wobei die ursprüngliche Verbindung ihren chemischen Charakter im Allgemeinen nur wenig verändert. Dem Ammoniak entspricht das Trimethylamin (s. Methylamin), dem Arsenwasserstoff das homologe Kakodyl, dem Antimonwasserstoff das Stibmethyl, dem Phosphorwasserstoff die von Thénard entdeckten Methylphosphorverbindungen (s. unten). Diesen im freien Zustande wirklich gekannten zusammengesetzten copulirten Radicalen reihen sich von selbst die noch nicht isolirten hypothetischen Radicale ähnlicher Natur an, welche wir in den Formyl- und Acetylverbindungen annehmen müssen: nämlich $H^{\wedge}C_2$ (Formyl) und $(C_2 H_3)^{\wedge}C_2$ (Acetyl), so wie das in der Methylthionsäure (s. d.) gedachte copulirte Radical $(C_2 H_3)^{\wedge}S_2$, dessen entsprechende Wasserstoffverbindung: $H^{\wedge}S_2$ freilich noch nicht bekannt ist, wenn man nicht das Wasserstoffsupsulfid als solches ansprechen darf.

Die Phosphormethyle entstehen nach P. Thénard¹⁾, welcher sie entdeckte, auf ähnliche Weise, wie die correspondirenden Wasserstoffverbindungen, nämlich durch Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium bei höherer Temperatur. Es sollen sich, nach den mangelhaften Angaben Thénard's, nicht weniger als fünf verschiedene Phosphormethyle bilden, von denen zwei feste Körper, die drei andern flüchtig sind. Von den letzteren ist das eine eine starke Basis, welche durch Oxydation leicht in eine Säure von nicht näher ermittelter Zusammensetzung übergeht, das andere eine selbstentzündliche flüchtige Flüssigkeit, ersteres nach der Formel $C_6 H_9 P = (C_2 H_3)_3 P$, Trimethylphosphor, letzteres nach der Formel: $C_4 H_6 P = (C_2 H_3)_2 P$, Bimethylphosphor, zusammengesetzt.

¹⁾ Institut 1846. Nro. 602. — Comptes rendus de l'Acad. T. XXV p. 892; auch in Jahresberichte von Liebig und Kopp 1847 u. 1848 S. 645.

Der Bimethylphosphor, über dessen Abscheidung von den übrigen Producten die Angaben fehlen, ist nach Thénard eine farblose, durchsichtige, etwas dickliche, in Wasser unlösliche, stinkende Flüssigkeit, welche bei 250° siedet und an der Luft sich von selbst entzündet. Bei langsamer Sauerstoffabsorption verwandelt sie sich in eine krystallinische Säure von unbekannter Zusammensetzung. Sie vereinigt sich mit Salzsäuregas zuerst zu einer festen beständigen, krystallinischen Substanz, dann zu einer sauren, flüssigen, weniger beständigen Verbindung, zuletzt zerfällt sie und es entsteht das chlorwasserstoffsäure Salz der Basis $(C_2 H_3)_3 P$ nebst einem gelben, geruch- und geschmacklosen indifferenten Körper von der Zusammensetzung: $(C_2 H_3)_2 P_2$. — Die zuerst entstehende krystallinische Substanz: $(C_2 H_3)_3 P \cdot HCl$ zeigt ein höchst merkwürdiges Verhalten gegen Wasser von verschiedenen Temperaturen. In Wasser von 0° löst sie sich unverändert auf; wird die Lösung aber erwärmt, so zerfällt die aufgelöste Verbindung unter Assimilation der Elemente des Wassers in dieselbe Säure, welche durch Oxydation der Base $(C_2 H_3)_3 P$, des Trimethylphosphors, entsteht und einen gasförmigen Körper $C_2 H_5 P$, d. i. Phosphorwasserstoffgas, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, $= C_2 H_3 \left. \begin{matrix} H_2 \\ \end{matrix} \right\} P$. Letzterer verwandelt sich mit dem gleichen Volumen Sauerstoff in eine sehr saure Flüssigkeit, mit Salzsäuregas dagegen in eine krystallinische Substanz, woraus Wasser das Gas sogleich wieder entbindet.

Methylzink: $(C_2 H_3) Zn$, ist von Frankland¹⁾ die entzündliche Substanz genannt, welche nach der Einwirkung von Zink auf Jodmethyl in höherer Temperatur nebst Jodzink zurückbleibt, wenn das gebildete Methylgas entfernt ist. Sie geht, wenn man diesen Rückstand in einem mit trockenem Wasserstoff gefüllten Apparate der trockenen Destillation unterwirft, als farblose durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äußerst widrigem Geruch über, welche sich in Berührung mit Luft entzündet, und dann mit glänzender, grünlich blauer Flamme verbrennt, unter Bildung eines weißen Rauchs von Zinkoxyd. Sie theilt anderen brennbaren Gasen, z. B. Methylgas oder Grubengas, in denen sie abgedunstet ist, ihre Selbstentzündlichkeit nicht mit; angezündet verbrennen sie dann aber mit einer Flamme, aus der sich, ähnlich wie aus Arsenwasserstoff, eine schwarze metallische Schicht von Zink auf hineingehaltene kalte Körper niederschlägt. — Die Dämpfe des Methylzinks sind im hohen Grade giftig, und wirken eingeathmet besonders irritirend auf das Nervensystem.

Das Methylzink zersetzt Wasser wie Kalium mit solcher Heftigkeit, dass das Röhrchen, in welchem man es in Wasser bringt, unter dem Wasser rothglühend wird. Die Zersetzungsproducte sind Zinkoxyd und Methylwasserstoff (Grubengas): $(C_2 H_3) Zn + H O = Zn O + (C_2 H_3) H$, wodurch die directe Analyse Bestätigung erhält.

H. K.

Methyläther syn. mit Methyloxyd.

Methylal (Formal, Formomethylal), Zersetzungspro-

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. LXXI, S. 213 ff.

duct des Holzgeist. Von Kane¹⁾ entdeckt, von Malaguti²⁾ analysirt.

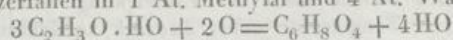
Formel: $C_6H_8O_4$.

Unterwirft man gleiche Theile Holzgeist und Braunstein mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, der Destillation, so erfolgt eine heftige Reaction und man erhält eine Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Methylal, ameisen-saurem Methyloxyd, unzersetzt Holzgeist, Aldehyd und Ameisensäure besteht.

Das Destillat fängt bei 40° an zu sieden und der Kochpunkt steigt allmählig auf $70-80^\circ$. Nur das zuerst Uebergelende wird aufgefangen, über Chlorcalcium rectificirt und mit eingesenktem Thermometer einer neuen Destillation unterworfen, wobei nur der Theil gesammelt wird, welcher bei $42^\circ C.$ übergeht. Wird diese Operation im Kleinen ausgeführt, so lässt sich kaum eine Beimengung von essigsäurem Methyloxyd vermeiden, und aus diesem Grunde ist, nach Malaguti, der von Kane und von Dumas³⁾ unter den Namen Formal und Formomethylal beschriebene und für dreibasisches ameisen-saures Methyloxyd gehaltene Körper nichts anderes als ein Gemenge von Methylal mit ameisen-saurem Methyloxyd.

Das Methylal bildet eine farblose, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,8551 specif. Gew. Es siedet unter 0,7615 M. Druck bei $42^\circ C.$ und das specif. Gew. seines Dampfes beträgt 2,625. Es löst sich in drei Thln. Wasser und in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, und kann aus der wässerigen Lösung durch Kali, theilweise auch durch Chlorcalcium abgeschieden werden.

Zu seiner Bildung nehmen 3 At. Methyloxydhydrat 2 At. Sauerstoff auf und zerfallen in 1 At. Methylal und 4 At. Wasser:



Methyloxydhydrat Methylal.

Chlorgas wirkt anfangs sehr unbedeutend auf das Methylal ein, nach mehrstündigem Durchleiten erfolgt aber eine lebhaft Reaction, wobei sich ein großer Theil der Substanz, ungeachtet aller Vorsichtsmaafsregeln, verflüchtigt. Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, so löst er sich größtentheils darin auf, und es bleibt ein ölförmiger Körper zurück, der in Berührung mit Wasser allmählig in Kohlensäurechlorid und Ameisensäure zerfällt.

Str.

Methylalkohol s. Methyloxydhydrat.

Methylamid syn. mit Methylamin.

Methylamin, Methylamid, Methyliak, Methamin. Organische Salzbase. Formel: $C_2H_5N = C_2H_3 \left. \begin{matrix} H_2 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N$.

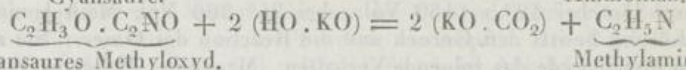
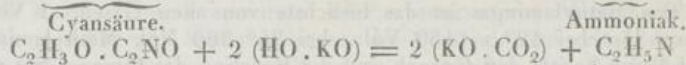
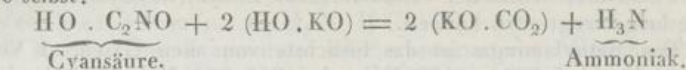
Das Methylamin wurde im Jahre 1849 von A. Wurtz⁴⁾ entdeckt.

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 175. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXX, p. 390. Auch im Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XVIII, S. 67.

³⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXVII, S. 135.

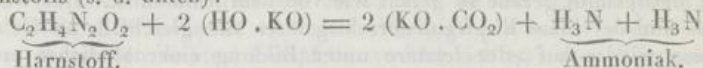
⁴⁾ A. Wurtz Compt. Rend. XXVIII, 223 und 323; XXIX, 169 und 263. XXX, 9. XXXII, 414. Ann. Ch. Phys. [3] XXX, 443. Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 317. — Hofmann Phil. Trans. 1851, II, 357. Chem. Soc. Qu. J. IV, 304. Ann. Ch. Pharm. LXXIX, II. — Rochleder Ann. Chem. Pharm. LXIX, 120. — Wertheim Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 210. — Anderson Edinb. Trans. XXI, 57. Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 341.

Er erhielt es bei der Zerlegung des cyansauren Methyloxyds, oder des mit demselben isomeren cyanursauen Methyloxyds, welches sich unter dem Einflusse der Alkalien in ähnlicher Weise spaltete wie die Cyansäure selbst:

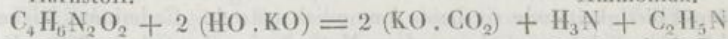


Cyansaures Methyloxyd. Methylamin.

Es entsteht neben Ammoniak bei gleicher Behandlung des Methylharnstoffs (s. d. unten):

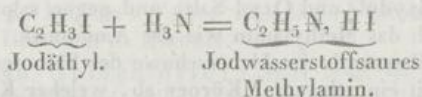


Harnstoff. Ammoniak.



Methylharnstoff. Ammoniak. Methylamin.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl liefert ebenfalls Methylamin:



allein neben dem Methylamin bildet sich die ganze Reihe methylirter Basen, nämlich Bimethylamin, Trimethylamin und endlich die Tetramethylammoniumbase, letztere in großer Menge (Hofmann).

Das Methylamin ist endlich in mehreren Processen aufgefunden worden, welche sich noch nicht in einfachen Gleichungen darstellen lassen. Es entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Chlor auf Caffein (Rochleder), beim Kochen von Caffein mit Kalilauge (Wurtz), beim Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Kalihydrat zu einer Temperatur von 200° neben anderen Producten (Wertheim), und endlich gleichzeitig mit Propylamin bei ähnlicher Behandlung von Codein bei einer Temperatur von 120° bis 175° (Anderson).

Die Darstellung des Methylamins ist der des Ammoniaks vollkommen analog. Vollständig getrocknetes chlorwasserstoffsäures Methylamin, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt, wird in einer Retorte oder in einer Röhre mit zugeschmolzenem Ende der Destillation unterworfen und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen.

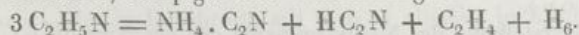
Das Methylamin ist ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches sich einige Grade unter 0° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt, die in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Der Geruch desselben ist stark ammoniakalisch unter einer Beimischung des Geruchs nach faulen Fischen. Die Dampfdichte, bei 43° genommen, ist 1,08 (Izarn). Die theoretische Dampfdichte für 4 Vol. ist 1,0731. Die Reaction dieser Base ist stark alkalisch wie die des Ammoniaks; wie letzteres erzeugt es stark weisse Nebel, wenn sein Dampf mit den Dämpfen von Chlorwasserstoffsäure in Berührung kommt. Das Gas wird von dem gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäure zu einer weissen, an der Luft zerfließlichen, dem Salmiak analogen Salzmasse condensirt; mit dem halben Volumen Kohlensäure bildet

es eine, dem wasserfreien kohlen-sauren Ammoniak analoge weisse Masse. Es unterscheidet sich von dem Ammoniak durch die leichte Entzündlichkeit; es verbrennt mit gelblicher Flamme zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, denen bei vollkommenem Lufzutritt Cyan und Blausäure beigemischt seyn können.

Das Methylamingas ist das löslichste von allen Gasen. 1 Volum Wasser löst bei 12^o,5 1150 Vol., bei 25^o 960 Vol. Methylamingas. Die Lösung besitzt den Geruch und die Reaction des Gases. Sie zeigt gegen Metalloxyde das folgende Verhalten. Magnesia-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Chrom-, Uran-, Zinn-, Zink- und Kupfer-Salze werden von dem Methylamin gerade so gefällt wie von dem Ammoniak. Der weisse Zink- und der blaue Kupferniederschlag lösen sich gleichfalls im Ueberschusse wieder auf, der letztere unter Bildung einer ähnlichen azur-blauen Flüssigkeit, wie sie beim Ammoniak entsteht. Cadmium-, Nickel- und Kobalt-Salze werden von dem Methylamin ebenfalls gefällt. Der Niederschlag ist aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Essigsäures Bleioxyd wird von der Methylaminlösung kaum getrübt, während das salpetersaure eine starke weisse Fällung giebt. Gegen Quecksilberoxydul- und Oxyd-Salze und gegen salpetersaures Silberoxyd verhält sich das Methylamin wie das Ammoniak. Aus der Lösung des gefällten Silberoxyds im Ueberschusse des Fällungsmittels setzt sich nach einiger Zeit ein schwarzer Körper ab, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Silber enthält und dem Knallsilber analog zu seyn scheint, übrigens nicht explosiv ist. Goldchlorid liefert eine gelbbraune Fällung, welche sich im Ueberschusse wieder auflöst. Platinchlorid giebt einen orangegelben, in Blättchen krystallisirenden Niederschlag, welcher indessen nur bei grosser Concentration der vermischten Flüssigkeiten entsteht.

Ueber die Constitution des Methylamins vergl. Artikel Basen, organische, Supplement, S. 468.

Verwandlungen des Methylamins. Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zerlegt sich das Methylamingas in Cyanammonium, Blausäure, Sumpfgas und Wasserstoffgas:



Chlor und Brom zersetzen das Methylamin unter Bildung von chlorwasserstoffsäuren und bromwasserstoffsäuren Salzen, während gleichzeitig gechlorte und gebromte Verbindungen entstehen, wahrscheinlich Bichlor- und Bibrommethylamin.

Auf Zusatz von Jod zu einer Lösung von Methylamin entsteht ein granatrother Niederschlag von Bijodmethylamin $\text{C}_2(\text{H}_3\text{J}_2)\text{N}$, während die fast farblose Lösung jodwasserstoffsäures Methylamin enthält. Das Bijodmethylamin ist nicht explosiv; es löst sich im Alkohol unter theilweiser Zersetzung. Auch Kali zerlegt es unter Bildung von Jodkalium und anderen noch nicht genau untersuchten Producten.

Die Einwirkung des Kaliums auf das Methylamingas scheint in zwei Stadien vor sich zu gehen, von denen jedoch nur die letzte vollkommen untersucht ist. Im Beginn der Reaction vermehrt sich das Volum des Gases nur äusserst wenig, während der Rückstand eine amidartige Verbindung zu enthalten scheint. Beim Erhitzen aber vermehrt sich das Volum beträchtlich und man hat, sobald die Einwirkung vollendet ist, reines Wasserstoffgas und Cyankalium: $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{K} = \text{K}\text{C}_2\text{N} + \text{H}_2$.

Die Einwirkung des Kaliums auf das Methylamin liefert eine elegante Methode, diesen Körper zu analysiren.

Verbindungen des Methylamins. Chlorwasserstoffsäures Methylamin: C_2H_5N, HCl . Eine wässrige Lösung des durch Kochen von cyansaurem oder -cyanursäurem Methoxyd mit Kalilauge erhaltenen Methylamingases in Wasser wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand in siedendem absoluten Alkohol gelöst, liefert beim Abkühlen der Lösung schöne grofse Blätter, welche im Augenblicke ihre Bildung stark irisiren. Das chlorwasserstoffsäure Methylamin ist ein zerfließliches Salz. Etwas über 100^0 schmilzt es und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in weifsen dichten Dämpfen, welche sich an kalten Körpern als weifses Pulver anlegen. Versuche, aus dem chlorwasserstoffsäuren Methylamin entweder durch Kaliumamalgam oder durch die galvanische Säule einen dem Ammoniumamalgam analogen Körper darzustellen, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt.

Methylamin-Platinchlorid: $C_2H_5N, HCl + PtCl_2$. Goldgelbe Schuppen, in heißem Wasser löslich und daraus beim Erkalten krystallisirend. Unlöslich in Alkohol.

Methylamin-Goldchlorid: $C_2H_5N, HCl + Au_2Cl_3$. Prachtvolle, goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche man durch Abdampfen einer Mischung von Goldchlorid mit chlorwasserstoffsäurem Methylamin erhält.

Methylamin-Quecksilberchlorid: $C_2H_5N, HCl + HgCl$. Grofse Krystalle, durch Abdampfen einer Mischung von gleichen Äquivalenten der beiden Salze erhalten.

Bromwasserstoffsäures Methylamin: C_2H_5N, HBr . Zerfließliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, welches aus letzterem in großen, fettglänzenden Blättern anschieft.

Jodwasserstoffsäures Methylamin: C_2H_5N, HI . Farblose Blätter, die sich an der Luft bräunen; sehr zerfließlich und löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefelsäures Methylamin. In Wasser und Alkohol äußerst löslich. Krystallisirt nicht.

Salpetersäures Methylamin: $C_2H_5N, HO.NO_3$. Lange, dem salpetersäuren Ammoniak ähnliche Prismen, welche man durch directe Sättigung von Methylamin mit Salpetersäure erhält. Die Krystalle sind sehr zerfließlich und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Bei der Destillation zerlegen sie sich unter Bildung von gasförmigen Producten und ölartigen Tropfen, welche im Wasser unlöslich sind.

Oxalsäures Methylamin: $C_2H_5N, HO.C_2O_3$, wird durch Sättigung von Methylamin mit Oxalsäure erhalten. Schwierig krystallisirbares Salz. Durch Destillation verwandelt sich dieses Salz in

Methyloxamid: C_2H_4N, C_2O_2 , welches sich im Hals der Retorte in langen, schönen Nadeln sublimirt. Dieselbe Substanz erhält man mit großer Leichtigkeit, wenn man das Methylamin auf Oxalsäure-Aether einwirken lässt. Das Methyloxamid schlägt sich als weißer Krystallbrei nieder, der aus siedendem Wasser oder aus Alkohol worin er weniger löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Beim Sieden mit den

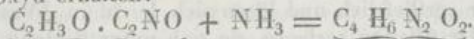
Alkalien wird Alkohol und Ammoniak regenerirt. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt diese Substanz.

Saures, oxalsaures Methylamin, wird durch Zusatz von Oxalsäure zu dem neutralen Salze erhalten; es krystallisirt leichter als letzteres. Beim Erhitzen auf 160° verwandelt sich dieses Salz in

Methyloxaminsäure, welche theilweise im Rückstand bleibt, und theilweise sich als krystallinisches Sublimat in der Retorte anlegt. Diese Säure bildet sich jedoch nur in geringer Menge, indem ein Theil der Oxalsäure in der Form von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser entweicht, während das zurückbleibende neutrale Salz in Methyloxamid übergeht. Nach Beendigung der Operation löst man den Rückstand und das Destillat in siedendem Wasser, sättigt mit Kreide und verdampft die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Die so erhaltene Masse ist methyloxaminsaurer Kalk, nebst einer gewissen Menge Methyloxamid, von welchem man sie durch Erhitzen befreit. Das Methyloxamid entweicht, während methyloxaminsaurer Kalk zurückbleibt, der nur noch aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden braucht. Dieses Salz enthält: $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_5$.

Kohlensaures Methylamin. Bei der Destillation eines Gemenges von chlorwasserstoffsauerm Methylamin mit kohlensaurem Kalk erhält man ein flüssiges Destillat, welches eine feste Materie enthält. Letztere scheint wasserfreies kohlensaures Methylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, CO_2 zu seyn, während die Lösung wasserhaltiges Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, $\text{HO} \cdot \text{CO}_2$ enthält. Es gelang Wurtz nicht, beide Salze vollkommen von einander zu trennen.

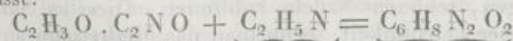
Cyansaures Methylamin, Methylaminharnstoff, Methylharnstoff: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{O}_2$. Verdampft man eine Auflösung von schwefelsauerm Methylamin und cyansaurem Kali zur Trockniss, so erhält man beim Auslaugen des Rückstandes mit Alkohol einen krystallisirten Körper, welcher in der Methylaminreihe den gewöhnlichen Harnstoff repräsentirt, d. h. Harnstoff ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Lange, vierseitige durchsichtige Prismen, welche in Wasser löslich sind; die wässrige Lösung wird durch Salpetersäure wie der gewöhnliche Harnstoff gefällt. Das krystallinische Nitrat enthält $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ und ist viel löslicher als der Methylharnstoff selbst. Der Methylharnstoff wird auch einfach durch die Einwirkung des Ammoniaks auf cyansaures Methyloxyd erhalten:



cyansaures Methyloxyd. Methylharnstoff.

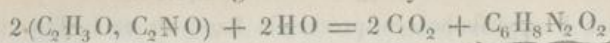
Durch Kochen mit Kalilauge zerlegt er sich in Methylamin, Ammoniak und Kohlensäure (s. S. 234).

Bimethylharnstoff: $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{O}_2$, entsteht, wenn man auf cyansaures Methyloxyd statt Ammoniak Methylamin einwirken lässt:



cyans. Methyloxyd. Methylamin. Bimethylharnst.

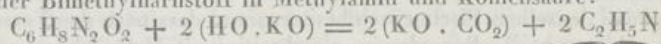
oder wenn das cyansure Methyloxyd mit Wasser in Berührung kommt, wobei sich reine Kohlensäure entwickelt:



cyans. Methyloxyd.

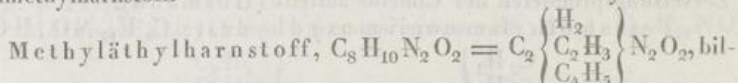
Bimethylharnstoff.

Weisse krystallinische Masse, welche bei 97° schmilzt und bei höherer Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, \text{HO} \cdot \text{NO}_5$. Mit Kali geschmolzen zerlegt sich der Bimethylharnstoff in Methylamin und Kohlensäure:

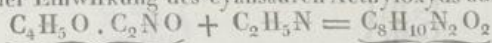


Bimethylharnstoff.

Methylamin.



det sich bei der Einwirkung des cyansauren Aethyloxyds auf Methylamin:



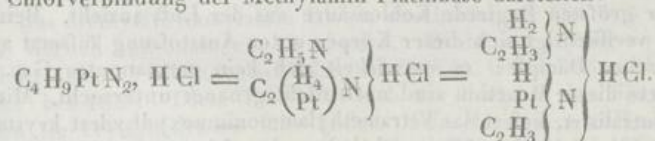
cyans. Methyloxyd.

Methyläthylharnstoff.

Zerfließliche Krystallmasse.

Methylam-Platinbasen. Braunes Patinchlorür, mit wässrigem Methylamin behandelt, verwandelt sich unter Wärmeentwicklung in ein chromgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches $\text{Pt Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ enthält, also dem grauen Magnus'schen Salze correspondirt. Wird dasselbe mit Salpetersäure erhitzt, so wird unter Entwicklung von rothen Dämpfen und Absatz eines grauen Pulvers (Platin?) eine Lösung erhalten, welche beim Abkühlen Krystalle einer wahrscheinlich dem Gros'schen Salze entsprechende Verbindung liefert.

Die der Reiset'schen Base entsprechende Methylaminverbindung erhält man sehr leicht, wenn man den so eben erwähnten chromgelben Körper, $\text{Pt Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, mit überschüssiger Methylaminlösung bis zur Lösung behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz abgedampft, liefert Krystalle, welche mehrmals aus Wasser und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt, worin sie weniger leicht löslich sind, die reine Chlorverbindung der Methylamin-Platinbase darstellen:

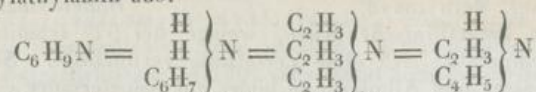


Wird dieses Salz auf 160° erhitzt, so entweicht reines Methylamin und der in Wasser lösliche Rückstand enthält eine zweite Base, welche höchst wahrscheinlich dem in ähnlicher Weise aus der Reiset'schen Platinbiammoniumbase entstehenden Körper entspricht.

Bimethylamin ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten worden, bildet sich aber in kleiner Quantität bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak (Hofmann).

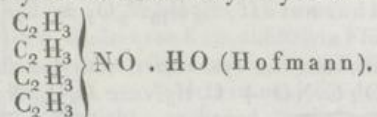
Trimethylamin. In derselben Reaction entsteht auch eine kleine Menge Trimethylamin, ist aber ebenfalls noch nicht im reinen Zustande aus diesem Gemenge dargestellt worden (Hofmann). Es ist indess nicht unmöglich, dass die unter den Namen Propylamin, Oenylamin und Metacetamin beschriebene, bereits auf verschiedenen Wegen erhaltene Base nichts anders als Trimethylamin ist. Die durch den Versuch ermittelte Formel drückt ebensowohl Propylamin (die dem un-

bekanntem Propylalkohol entsprechende Base) als auch Trimethylamin oder Methyläthylamin aus:



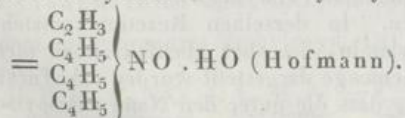
Diese Vermuthung wird dadurch bestärkt, dass das unreine Trimethylamin und das nach Wertheim's Verfahren erhaltene Propylamin genau denselben Fischgeruch besitzen, und dass nach den Versuchen von Anderson das Propylamin gleichzeitig mit Methylamin mit den Zersetzungsproducten des Codeins auftritt (Hofmann).

Tetramethylammoniumoxydhydrat: $C_8H_{12}NO \cdot HO =$



Erhitzt man Jodmethyl mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, am besten in einem verschlossenen Rohre, so löst es sich schnell auf¹⁾, und die gelbe Flüssigkeit enthält nicht weniger als fünf verschiedene Jodverbindungen, nämlich Jodammonium, Jodmethylammonium (jodwasserstoffsaurer Methylamin), Jodbimethylammonium (jodwasserstoffsaurer Bimethylamin), Jodtrimethylammonium (jodwasserstoffsaurer Trimethylamin) und endlich Jodtetramethylammonium. Von diesen fünf Verbindungen bilden sich nur die erste und letzte in beträchtlicher Menge. Wird die neutrale Lösung abgedampft, so setzen sich prachtvolle, blendend-weiße flache Nadeln ab, welche die letztgenannte Verbindung darstellen. Diese Krystalle, welche in reinem Wasser leicht löslich, in kalihaltigem Wasser schwer löslich sind (die Lösung hat einen äußerst bitteren Geschmack), enthalten $C_8H_{12}NI$. Wird die Jodverbindung mit Silberoxyd gekocht, so bildet sich Jodsilber. Die geruchlose Auflösung enthält Tetramethylammoniumoxydhydrat, welches nach dem Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raume als zerfließliche Krystallmasse von bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction erhalten wird, welche mit der größten Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieser Körper unter Ausstoßung äußerst ammoniakalischer Dämpfe; es entwickelt sich kein permanentes Gas. Die Producte dieser Reaction sind noch nicht genauer untersucht. Mit Säuren neutralisirt, liefert das Tetramethylammoniumoxydhydrat krystallisirbare Salze. Auf diese Weise wird das schwefelsaure, oxalsaure und salpetersaure Salz dargestellt; letzteres krystallisirt in glänzenden Nadeln. Das Chlorid, welches ebenfalls krystallisirt erhalten werden kann, giebt mit Platinchloridlösung ein prächtig orangegelbes, in regelmäßigen Octaedern krystallisirendes Doppelsalz: $C_8H_{12}NEl + PtCl_2$, welches im Wasser viel löslicher ist als das entsprechende Ammoniaksalz.

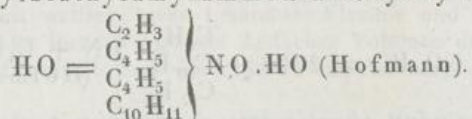
Methyltriäthylammoniumoxydhydrat: $C_{14}H_{18}NO \cdot HO =$



¹⁾ Die Reaction vollendet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, oder, wenn man eine Alkohollösung von Ammoniak anwendet, in wenigen Stunden.

Jodmethyl mit Triäthylamin (s. d.) erhitzt, erstarrt augenblicklich zu einer schönen Krystallmasse von Jodmethyltriäthylammonium: $C_{14}H_{18}NI$, deren Verhalten ähnlich ist wie das des Jodtetramethylammonium (vergl. auch Tetramethylammoniumoxyd). Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Base in Freiheit gesetzt, sie ist löslich in Wasser, geruchlos, von stark alkalischer Reaction und trocknet im leeren Raume zur zerfließlichen Krystallmasse ein. Das schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz, so wie das Chlorür krystallisiren. Letzteres bildet mit Platinchlorid einen schön orangefelben Niederschlag: $C_{14}H_{18}NCl + PtCl_2$.

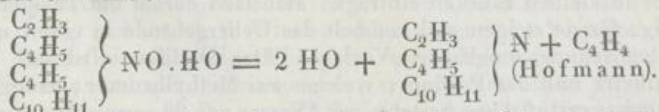
Methylbiäthylamylammoniumoxydhydrat: $C_{20}H_{24}NO$.



Behandelt man Biäthylamin mit Jodmethyl, so erfolgt augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction. Beim Erkalten erhält man harte, weiße Krystalle von Jodmethylbiäthylamylammonium, welche in Wasser löslich und aus dieser Lösung durch Kali unverändert gefällt werden. Durch Behandlung der Jodverbindung mit Silberoxyd wird die Base in Freiheit gesetzt; sie bildet eine stark alkalische Lösung, welche mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure neutralisirte krystallinische Salze liefert. Mit Platinchlorid giebt sie ein schönes Salz: $C_{20}H_{24}NCl + PtCl_2$.

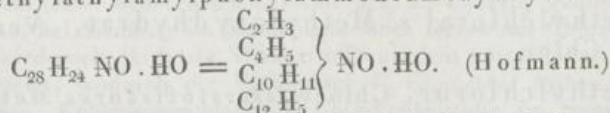
Unter dem Einfluss der Wärme geht dieser Körper in eine neue Base, nämlich in

Methyläthylamylamin über, indem sich Wasser und ölbildendes Gas entwickelt:



Das Methyläthylamylamin ist ein durchsichtiges Oel von angenehmem Geruch und analogem Geschmack. Es ist nur wenig in Wasser löslich, dem es einen entschieden alkalischen Geschmack ertheilt. Es siedet bei 135° . Diese Base löst sich nur langsam in Säuren, mit denen sie krystallisirbare Salze bildet. Das chlorwasserstoffsäure Salz giebt mit Platinchlorid ein sehr lösliches Doppelsalz: $C_{10}H_{19}N.HCl + PtCl_2$, welches sich beim Abdampfen der Mischung von beiden Salzen als tieforangefelbes Oel ausscheidet, das allmählig krystallinisch erstarrt.

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat:

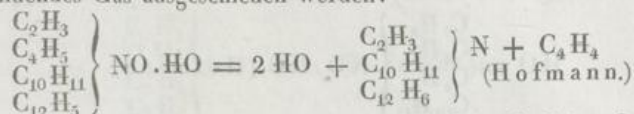


Setzt man eine Mischung von Aethylamylamin (Aethylamylphenylamin) (s. d. Suppl. 204) und Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre, während drei oder vier Tagen, der Wärme des siedenden Wassers aus, so spaltet sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere überschüssiges Jodmethyl, die untere ein Gemenge von jodwasserstoffsäurem Aethylamylamin und Jodmethyläthylamylphe-

nylammonium ist. Behandelt man die Lösung dieser beiden Jodverbindungen mit Silberoxyd, so scheiden sich die beiden Basen aus; das Aethylamylamin bleibt mit dem Jodsilber gemengt, während die Base mit dem langen Namen in Auflösung ist. Letztere bildet eine stark alkalische, äußerst bittere Lösung, welche, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und mit Platinchlorid gefällt, einen blassgelben, amorphen Platinniederschlag: $C_{28}H_{24}NCl + PtCl_2$, liefert.

Unter dem Einfluss der Wärme zerfällt die Base in ein neues Alkaloid, das

Methylamylphenylamin (Methylamylanilin), indem Wasser und ölbildendes Gas ausgeschieden werden:



Das Methylamylanilin ist ein in Wasser beinahe unlösliches Oel von sehr hohem Siedepunkt. Es bildet ein krystallinisches Platinsalz: $C_{24}H_{19}N, HCl + PtCl_2$. H.

Methylanilin
Methyläthylanilin } s. Anilin Suppl. 257.

Methylbromür, Bromwasserstoffsäures Methylen,
Hydrobromate de Méthylène.

Formel: $(C_2H_3)Br$.

Nach Pierre¹⁾ erhält man diese Verbindung, wenn man bei einer Temperatur unter $+5^\circ$ und bei Abschluss des Sonnenlichts 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist auflöst und darauf 7 Thle. trockenen Phosphor in kleinen Stücken einträgt. Man lässt darauf die Temperatur um einige Grade steigen und sammelt das Uebergehende in einer, mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage. Das Destillat wird mit Vorsicht rectificirt und das Product, welches aus Methylbromür, Holzgeist und Bromwasserstoffsäure besteht, mit Wasser von 0° vermischt, worauf sich das Methylbromür in Tropfen abscheidet. Es wird zuerst mit schwach alkalischem, zuletzt mit reinem Wasser von 0° gewaschen, darauf einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und rectificirt.

Das Methylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, die sich etwas in Wasser und leicht in Holzgeist, Weingeist und Aether auflöst. Es hat einen durchdringenden ätherischen Geruch, siedet unter einem Druck von 0,759 M. bei $+13^\circ$, hat 1,664 specif. Gew. und behält seine vollkommene Flüssigkeit noch bei $-35^\circ,5$. Str.

Methylchloral s. Methyloxydhydrat, Verwandl. durch Chlor.

Methylchlorür, Chlorwasserstoffsäures Methylen,
Chlorhydrate de Méthylène. Von Dumas und Peligot²⁾ entdeckt.

Formel: $(C_2H_3)Cl$.

Man erhält diese Verbindung durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von 2 Thln. Kochsalz, 1 Thl. Holzgeist und 3 Thln. concen-

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LVI, S. 146.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. LVIII, p. 25. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 17.

trirter Schwefelsäure, und Auffangen des sich bildenden Gases über Wasser, von welchem einige gleichzeitig entstehende Producte, Methyl-oxyd und Salzsäure, zurückgehalten werden. Auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Chlornatrium lässt sich das Methylchlorür erhalten, und nach Bunsen¹⁾ bildet es sich ebenfalls in reichlicher Menge, wenn kakodylsaures Kakodylsuperchlorid ($2C_4H_6AsO_3 + C_4H_6AsCl_3 + 6HO$) gelinde erwärmt oder wenn über trockene Kakodylsäure bei 100° bis 109° Chlorwasserstoffgas geleitet wird. S. Bd. IV, S. 244.

Das Methylchlorür ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch und süßem Geschmack. Es lässt sich bei -18° nicht condensiren, verbrennt mit weißer, grün gesäumter Flamme und hat 1,737 specif. Gew. Wasser löst bei 16° sein 2,8faches Volumen davon auf, die Lösung reagirt neutral und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert.

Wird das Gas durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so bilden sich, unter Abscheidung von Kohle Chlorwasserstoffsäure und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, welcher nicht von Wasser absorbirt und durch Chlorgas nur im Sonnenlicht angegriffen wird.

Da das Aethylchlorür in Berührung mit erhitztem Kalikalk in Chlorkalium, Wasser und ölbildendes Gas zerfällt, so stand zu erwarten, dass das Methylehlorür, wenn es über schwach erhitzten Kalikalk geleitet wird, in Chlorkalium, Wasser und Methylen (C_2H_2) zerfallen würde; dieses wurde aber durch Versuche, welche Dumas und Stass²⁾ anstellten, nicht bestätigt. Es entweicht dabei Wasserstoff und den Kalikalk findet man mit Chlor und Kohlensäure verbunden: $C_2H_3Cl + 3(KO.HO) = 2(KO.CO_2) + KCl + 6H$.

Wird Methylchlorürgas über erhitztes Phosphorcalcium geleitet, so verliert es seinen Chlorgehalt, es bildet sich Chlorcalcium und das Methyl vereinigt sich, nach P. Thénard³⁾, in mehreren Verhältnissen mit dem dabei frei werdenden Phosphor zu verschiedenen basischen, dem Methylamin analogen Verbindungen (vergl. d. Art. Methyl).

Chlorgas wirkt, nach Regnault⁴⁾, im zerstreuten Licht nicht auf Methylchlorür ein, im Sonnenlicht entstehen dagegen chlorhaltige Substitutionsproducte, in welchen 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffäquivalente gegen Chlor ausgewechselt sind. Zunächst entsteht ein ölförmiger Körper (*ether hydrochlorique monochloruré*) = $C_2H_2Cl_2$, welcher im Geruch Aehnlichkeit mit dem Oel des ölbildenden Gases hat. Sein specif. Gew. ist bei $18^{\circ} = 1,344$, er siedet bei $30^{\circ},5$, und das specif. Gew. des Gases beträgt 3,012. Durch eine weingeistige Kalilösung wird diese Verbindung kaum angegriffen. — Durch weitere Einwirkung von Chlor wird Chloroform (*ether hydrochlorique bichloruré*) = C_2HCl_3 gebildet, und wird dieses bei Siedhitzte im Sonnenlicht noch ferner mit Chlor behandelt, so wird auch das letzte Wasserstoffäquivalent entzogen und durch Chlor ersetzt, wodurch die Verbindung C_2Cl_3 (*ether hydrochlorique perchloruré*, Kohlensuperchlorid s. Chlorkohlenstoffe im Supplement) entsteht. Nachdem dieselbe durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation vom aufgelösten Chlor befreit ist, stellt sie eine Flüssigkeit

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLVI, S. 32. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXXIII, p. 157. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 165.

³⁾ L'Institut. Nr. 602, pag. 255, u. Compt. rend. T. XXV, pag. 892. — ⁴⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 328.

von weniger angenehmem Geruch als das Chloroform dar. Sie siedet bei 78° , hat 1,599 specif. Gew., und das specif. Gew. des Gases beträgt nach einer Mittelzahl von zwei Bestimmungen 5,33. Str.

Methyleyanür (Acetonitril), von Dumas und Peligot¹⁾ zuerst beobachtet, später von Dumas²⁾ und von Kolbe und Frankland³⁾ näher untersucht und beschrieben.

Formel: $(C_2H_3)C_2N$.

Man unterwirft ein inniges Gemenge von gleichen Atomgewichten Cyankalium und methyloxydschwefelsaurem Kali der trockenen Destillation, und rectificirt das Destillat, welches aus Methyleyanür, Wasser, etwas Cyanammonium und kohlen-saurem Ammoniak besteht, über geschmolzenes Chlorcalcium. Auf diese Weise dargestellt, enthält es immer etwas Cyanammonium, durch dessen Zersetzung das anfangs farblose Liquidum nach kurzer Zeit gebräunt wird. Unter den Verunreinigungen tritt mitunter auch ameisensaures Ammoniak auf; die Reinigung gelingt, nach Dumas, vollkommen, wenn das ursprüngliche Destillat zuerst mit Quecksilberoxyd gekocht, und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt wird.

Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man Acetamid (Acetylbioxydamid) mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterwirft, wodurch dem ersteren die Elemente von 2 At. Wasser entzogen werden. Das erhaltene Product wird durch Rectification über geschmolzenes Chlorcalcium und Magnesia gereinigt. Wird statt des Acetamids essigsäures Ammoniak auf gleiche Weise behandelt, so entsteht ebenfalls Methyleyanür.

Betrachtet man die Essigsäure nach der Formel $HO.(C_2H_3)C_2, O_3$ zusammengesetzt, so muss die Zusammensetzung des Acetamids durch die Formel $(C_2H_3)C_2, O_2; NH_2$ ausgedrückt werden, wonach sich die Umwandlung des letzteren leicht einsehen lässt. Dem Glied $C_2O_2; NH_2$ werden die Elemente von 2 At. Wasser entzogen, wodurch $C_2 + N$ zu Cyan zusammentreten und sich mit dem Methyl zu Methyleyanür vereinigen.

Das reine Methyleyanür bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem faulender Fische und wirkt betäubend, was jedoch von einer Beimengung von Cyanammonium herrühren kann. Chromsäure und kochende Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Durch Kalium entsteht eine heftige Reaction, es bildet sich Cyankalium unter Entweichen eines Gases, welches, nach Dumas, aus Kohlenwasserstoff und freiem Wasserstoff besteht.

Eine sehr interessante Zersetzung erleidet das Methyleyanür durch Alkalien. Während das essigsäure Ammoniak durch Wasserentziehung in Methyleyanür übergeführt wird, kann aus letzterem durch Zufügung von Wasser wieder Essigsäure und Ammoniak regeneriert werden; und dieses findet statt, wenn man Methyleyanür mit siedender Kalilauge behandelt. Der Apparat muss für diesen Versuch eine solche Einrichtung haben, dass das sich verflüchtigende Methyleyanür fortwährend durch Abkühlung condensirt und in die Kalilauge zurückgeführt wird. Es entweicht

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 36. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 26.
— ²⁾ Compt. rend., T. XXV, S. 383. — ³⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXV, S. 297.

dann, nach der Beobachtung von Kolbe und Frankland, Ammoniakgas und nach kurzer Zeit findet man das Kali mit Essigsäure verbunden: $(C_2H_3, C_2N + KO + 3HO = KO \cdot C_4H_3O_3 + NH_3)$.

Die Einwirkung von Chlor auf Methylocyanür ist nicht untersucht worden. Wird aber statt essigsauren Ammoniaks chloressigsaures Ammoniak mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so entsteht ein gechlortes Methylocyanür (Chloracetonitril) $= (C_2Cl_3)C_2N$. Es ist flüchtig, siedet bei 81° und hat 1,444 specif. Gew. Auf die angegebene Weise mit Kalilauge behandelt zerfällt es, nach Dumas¹⁾, ebenfalls in Ammoniak und Chloressigsäure.

Man nimmt an, dass das Methylocyanür mit anderen Cyanverbindungen und mit Salzen Verbindungen eingehen könne, was jedoch noch einer weiteren Prüfung bedarf. Vermischt man, nach Gregory²⁾, concentrirte Auflösungen von methyloxydschwefelsaurem Kali und Kaliumeisencyanür, und verdampft die Lösung in gelinder Wärme bis zur Bildung eines Salzhäutchens, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in gelben Tafeln, und durch weiteres Verdampfen der stark alkalischen Mutterlauge im Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Weingeist kann eine zweite Verbindung, die in farblosen Krystallen anschießt, erhalten werden.

Das gelbe Salz bildet quadratische Tafeln, ganz ähnlich dem Blutlaugensalz, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in starkem Alkohol. Es verliert bei 100° etwa 13,5 Proc. Krystallwasser und wird dadurch milchweiß; beim stärkeren Erhitzen färbt es sich dunkel und entwickelt ein brennbares, stark nach Knoblauch riechendes Gas. Gregory fand in diesem Salze 29,73 Proc. Kalium und 15,39 Proc. Eisen; da er aber selbst vermuthet, dass dasselbe nicht frei von Kaliumeisencyanür gewesen sey, so bleibt die Zusammensetzung dieses Salzes noch festzustellen übrig.

Das farblose Salz gleicht in hohem Grade dem methyloxydschwefelsauren Kali und unterscheidet sich davon hauptsächlich nur dadurch, dass es beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Nach Gregory's Analysen enthält dieses Salz 53,12 Schwefelsäure, 31,71 Kalium, 7,19 Kohlenstoff und 1,67 Wasserstoff, woraus sich jedoch keine annehmbare Formel berechnen lässt. Dass der Cyangehalt in diesem Salze von Methylocyanür herrühre, wie man angenommen hat, lässt sich durchaus nicht mit seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure in Einklang bringen; es scheint vielmehr, als ob Gregory eine Verbindung oder auch nur ein Gemenge von methyloxydschwefelsaurem Kali und Cyankalium unter Händen gehabt hat.

Str.

Methyldithionsäure syn. Methylunterschwefelsäure (Kolbe, Muspratt). Formel: $HO \cdot (C_2H_3)^{\wedge}S_2O_5$.

Diese der Aethyldithionsäure (s. Suppl. S. 74) sehr nahe verwandte Verbindung wird auf ganz analoge Weise wie jene erhalten, wenn man gleiche Theile Methylsulfoeyanür und mäsig concentrirte Salpetersäure in einer Retorte erhitzt, und das Destillat so oft zurückgießt, bis alles Oel zersetzt ist. Es entweichen dabei salpetrige Säure, Stickoxydgas nebst Kohlensäure (von der Oxydation des Cyans herrührend), und im Rückstande bleibt Methyldithionsäure nebst Salpetersäure, gewöhnlich

¹⁾ Compt. rend., T. XXV, S. 442. — ²⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXII, S. 269.

mit geringen Mengen von Schwefelsäure verunreinigt. Sie wird durch Abdampfen im Wasserbade zur Syrupconsistenz leicht von der Salpetersäure befreit. Wenn man alsdann mit Wasser verdünnt, durch kohlen-sauren Baryt neutralisirt, darauf das abfiltrirte auflösliche Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure wieder durch kohlen-saures Bleioxyd wegnimmt, und das noch aufgelöste Bleioxyd aus der abfiltrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man die Methyldithionsäure rein in Auflösung (Muspratt ¹⁾). — Dieselbe entsteht bei ganz ähnlichem Verfahren durch Oxydation von zweifach Schwefelmethyl mit Salpetersäure (Muspratt ²⁾). — Die Identität dieser beiden Producte ist anfangs von Muspratt bezweifelt, indem er auf Grund mangelhafter analytischer Resultate die aus dem zweifach Schwefelmethyl gewonnene Säure für eine sauerstoffärmere Verbindung ansah und sie nach der Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_4$ zusammengesetzt hielt. Er nannte sie damals Sulfmethylschwefelsäure, bis er sich durch eine wiederholte Untersuchung von der Identität derselben mit der Methyldithionsäure überzeugte.

Die Methyldithionsäure bildet sich ferner aus der Chlorkohlen-unterschweifelsäure genannten Säure (der Trichlormethyldithionsäure, s. d. unten), welche man durch Einwirkung von Kalilauge auf schweflig-saures Kohlensuperchlorid (s. Chlorkohlenstoffe im Suppl.) erhält, durch Substitution des Chlors gegen Wasserstoff (Kolbe ³⁾). Wird nämlich durch eine wässrige Auflösung von trichlormethyldithionsaurem Kali ein mit zwei Elementen der Bunsen'schen Kette erzeugter galvanischer Strom geleitet, dessen Elektroden zwei amalgamirte Zinkplatten ausmachen, so ist anfangs durchaus keine Gasentwicklung bemerkbar, da aller zum negativen Pole gehende Wasserstoff unter Salzsäurebildung zur Ueberführung der Trichlormethyldithionsäure, zunächst in Dichlormethyldithionsäure, dann in Monochlormethyldithionsäure verbraucht wird. Erst nachdem ein Theil der Säure in Methyldithionsäure verwandelt ist, tritt freier Wasserstoff am negativen Pol auf, dessen Menge nach und nach zunimmt. Die völlige Umwandlung von 70 Gram. trichlormethyldithionsaurem Kali in methyldithionsaures Salz erfordert einen etwa 10 Stunden lang anhaltenden Strom von der Stärke, wie zwei, von Zeit zu Zeit erneute Bunsen'sche Elemente ihn zu geben vermögen (Stromstärke = circa 82), und gegen 80 Grm. vom positiven Pol sich auflösenden Zinks (der Rechnung nach sollten schon 57 Grm. Zink genügen). Die hierbei sich bildende grose Menge Chlorzink verursacht schon nach der ersten Stunde eine Abscheidung von Zink auf der Kathode, so dass die Operation unterbrochen und das aufgelöste Zink aus der verdünnten, zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch kohlen-saures Kali ausgefällt werden muss. Die abfiltrirte, auf ihr anfängliches Volumen eingedampfte Salzlösung wird dann aufs Neue eine Stunde lang durch den Strom zersetzt, das Zinksalz darauf wiederum auf gleiche Weise entfernt, und dies so oft wiederholt, bis zuletzt das aufgelöste Chlorkalium zu sehr in der Flüssigkeit überhand nimmt. Um letzteres wenigstens zum grössten Theile zu entfernen, dampft man nach vorangegangener Fällung des Zinks mit kohlen-saurem Kali die filtrirte Flüssigkeit nahe zur Trockne ein und extrahirt den Salzlückstand

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXV, S. 239. — ²⁾ Quaterly Journ. of the Chemical Soc. of London, Vol. III, p. 22. — ³⁾ Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 174 ff.

mit starkem Alkohol, welcher dann das meiste Chlorkalium ungelöst zurücklässt. Von der alkoholischen Flüssigkeit wird der größte Theil des Alkohols abdestillirt, die Mutterlauge mit Wasser verdünnt und zur Vertreibung des Alkohols in einer offenen Schale eine Zeitlang im Sieden erhalten. Die wässrige Lösung wird dann aufs Neue der Einwirkung des Stromes unterworfen, bis etwa 80 Grm. Zink von der Anode gelöst sind. Es ist nothwendig, in den letzten Stadien der Zersetzung die Flüssigkeit durch Zusatz von kohlen-saurem Kali alkalisch zu machen, weil in einer sauren Lösung die Trichlormethyldithionsäure nur in Monochlordithionsäure übergeführt wird.

Die zuletzt vom kohlen-sauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung, welche aufer methyldithionsäurem Kali nur noch Chlorkalium enthält, wird abermals zur Trockne verdampft, und der Rückstand wie zuvor mit kochendem Alkohol extrahirt. Nachdem man die heiß filtrirte Alkohol-lösung von dem Chlorkalium, welches sie beim Erkalten noch absetzt, abgossen hat, wird alles Kali durch vorsichtigen Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt, die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte saure Lösung durch Destillation vom größten Theile des Alkohols befreit, und der saure Rückstand nach Zusatz von Wasser mit Vorsicht soweit abgedampft, bis die Temperatur auf etwa 120—130° gestiegen und alle noch beigemengte Salzsäure ausgetrieben ist. Zur Entfernung der beigemengten Schwefelsäure neutralisirt man die Säure-lösung nach Verdünnen mit Wasser durch kohlen-saures Bleioxyd und fällt das in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Blei durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei durch Filtration getrennte und durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit enthält jetzt reine Methyldithionsäure. Sie lässt sich zur Syrupconsistenz abdampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Auf die eine oder andere Weise dargestellt, bildet die Methyldithionsäure im concentrirtesten Zustande ein stark saures, dickflüssiges, schwach gefärbtes, geruchloses Liquidum, welches bis nahe 130° erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, darüber hinaus aber sich bräunt. Die reine Säure krystallisirt nicht; nur wenn sie kalihaltig ist, schießen daraus nach dem Abdampfen Krystalle von saurem methyldithionsauren Kali an.

Chlorgas ist ohne Einwirkung darauf, wenn man beide den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Auch concentrirte Salpetersäure vermag sie nicht zu zerstören.

Die Salze der Methyldithionsäure sind sämmtlich in Wasser auflöslich und krystallisirbar. Durch Glühen werden sie zersetzt in Schwefelmetall, Kohle, Kohlenoxyd, Wasser und stinkende, schwefelhaltige gasförmige Producte. Die meisten der im Folgenden beschriebenen sind durch Neutralisation der Säure mit den kohlen-sauren Basen dargestellt. Verbindungen derselben mit den Oxyden der Aetherradiale lassen sich nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht erhalten.

Methyldithionsaures Ammoniak schießt beim langsamen Verdunsten der wässrigen Auflösung in langen schmalen Prismen an, die an der Luft zerfließen.

Methyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln ab, oder krystallisirt durch langsames

Verdampfen der ersteren in schönen durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche luftbeständig sind, aber bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Methyldithionsaures Bleioxyd, neutrales: $\text{PbO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der gesättigten wässerigen Lösung (am besten über Schwefelsäure) in grossen rhombischen Prismen, welche luftbeständig sind, schwach sauer reagiren und den süßen Geschmack der Bleisalze im hohen Grade besitzen. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser, und wird dabei weifs und undurchsichtig, ohne jedoch die Krystallform zu ändern. — Basisch methyldithionsaures Bleioxyd: $3\text{PbO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$, durch Kochen der Auflösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhalten, scheidet sich beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure als weisse, amorphe Salzmasse ab. Die Lösung desselben zieht aus der Luft Kohlensäure an und scheidet kohlen-saures Bleioxyd ab.

Methyldithionsaures Kali, neutrales: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$ (bei 100°), auf die S. 247 beschriebene Weise bereitet, krystallisirt aus der heifsen gesättigten Lösung in Alkohol in zarten seideglänzenden Fasern, welche meist so innig verwebt sind, dass dadurch die ganze Masse zu einer dicken Gallerte erstarrt. Es ist in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich und auch in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Vom Wasser wird es in grosser Menge aufgenommen. Die Lösung reagirt neutral. Das trockene Salz wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfliessen. — Saures methyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$, scheidet sich beim Abdampfen des mit Säure übersättigten neutralen Salzes im Vacuum über Schwefelsäure in grossen vierseitigen Prismen ab, welche stark sauer reagiren und an der Luft zerfliessen.

Methyldithionsaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + 5 \text{aq.}$, schieft beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in schönen Krystallen an.

Methyldithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$, bildet dünne durchsichtige Blättchen, welche trocken sich selbst im directen Sonnenlichte lange Zeit unverändert erhalten. Die wässrige Lösung desselben besitzt einen süßlichen, metallischen Geschmack, und verträgt Abdampfen durch Wärme ohne merkliche Zersetzung.

Methyldithionsaures Zinkoxyd entsteht durch Auflösen von Zink in Methyldithionsäure unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff und krystallisirt aus der Auflösung mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Die Krystalle reagiren sauer.

Substitutionsproducte der Methyldithionsäure.

Als solche lassen sich die drei chlorhaltigen Säuren betrachten, welche von Kolbe¹⁾ unter den Namen: Chlorelaylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure beschrieben sind, da sie zur Methyldithionsäure in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Chloracetylsäuren zur Essigsäure. Beide Körperreihen haben nämlich insofern eine Analogie, als sich aus den chlorhaltigen Säuren jeder Gruppe die chlorfreien Säuren: Methyldithionsäure und Acetylsäure, durch Einwirkung des im *Status nascens* befindlichen Wasserstoffs gewinnen lassen. Die Analogie würde voll-

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 157 ff.

kommen seyn, wenn es gelänge, die Methylthionsäure durch directe Behandlung mit Chlorgas auf ähnliche Weise zurück in jene chlorhaltige gepaarte Dithionsäure zu verwandeln ¹⁾, als dies bei der Acetylsäure möglich ist. Obgleich darauf bezügliche Versuche ein negatives Resultat gegeben haben, so erscheint es (schon wegen der Analogie mit der Acetylsäure und deren Abkömmlingen) viel angemessener, jene chlorhaltige gepaarte Dithionsäure als Substitutionsproducte der Methylthionsäure zu beschreiben, als umgekehrt letztere als Substitutionsproduct der Chlorkohlenunterschwefelsäure etc. hinzustellen. Eine Umänderung der Namen: Chlorelaylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure in Chlor-methylthionsäure, Dichlormethylthionsäure und Trichlormethylthionsäure möge hierdurch gerechtfertigt erscheinen.

Chlormethylthionsäure.

Syn.: Chlorelaylunterschwefelsäure.

Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2 \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$.

Diese Säure entsteht ganz auf ähnliche Weise aus der Trichlormethylthionsäure, wie die Methylthionsäure, nämlich durch Elektrolyse der wässrigen Lösung am Wasserstoffpol, wenn man Sorge trägt, dass dieselbe stets sauer (durch zugesetzte Schwefelsäure) bleibt. (Wie S. 247 angeführt, erstreckt sich die Substitution des Chlors durch Wasserstoff bei Gegenwart von freier Säure nicht auf das letzte Chloräquivalent der Chlormethylthionsäuren.) Sie entsteht ferner durch Behandlung der Dichlormethylthionsäure mit Zink, unter Bildung von Chlorzink, während gleichzeitig ein Theil der letzteren unter Wasserstoffentwicklung sich direct mit Zinkoxyd vereinigt. Zusatz von Schwefelsäure befördert die Umwandlung. Gleichwohl gelingt es schwierig, dieselbe auf diese Weise ohne Mitwirkung des galvanischen Stroms zu vollenden. Da die chlorreicheren Säuren beim Erhitzen der Kalisalze Chlorkohlenoxydgas oder Salzsäure ausgeben, beide Gase aber unter den flüchtigen Zersetzungsproducten des chlormethylthionsauren Kalis fehlen, so ist es leicht, durch Glühen einer zuvor neutralisirten Probe obiger Flüssigkeit zu erkennen, wann die Umwandlung in Chlormethylthionsäure vollendet ist.

Die Gewinnung der freien Säuren aus dem Kalisalze und die Trennung des letzteren von den beigemengten andern Salzen kommt mit der S. 247 beschriebenen Darstellung der Methylthionsäure überein. Sie bildet im durch Abdampfen concentrirten Zustande ein dickflüssiges, stark saures Liquidum, welches bei -16° eine syrupartige Consistenz erlangt, ohne zu erstarren, und bis 140° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

Die Salze der Chlormethylthionsäure sind wie die der Methylthionsäure in Wasser löslich und größtentheils leicht krystallisirbar. Die nachfolgenden sind durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlsauren Basen erhalten. Beim Glühen derselben entweichen schwef-

¹⁾ In dieser Absicht von Kolbe angestellte Versuche sind wahrscheinlich wohl nur deshalb erfolglos geblieben, weil die Einwirkung des Chlors nicht durch starkes Sonnenlicht hinlänglich unterstützt war. An dem Gelingen derselben unter günstigeren Verhältnissen dürfte kaum zu zweifeln seyn.

lige Säure nebst Wasser, und Chlormetall, durch Kohle stark geschwärzt, bleibt zurück.

Chlormethyldithionsaures Ammoniak krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in langen, an der Luft zerfließlichen Prismen.

Chlormethyldithionsaurer Baryt schieft in kleinen rhombischen Tafeln an. Er hat einen kühlend salzigen Geschmack, reagirt sauer.

Chlormethyldithionsaures Bleioxyd: $\text{Pb O} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5 + \text{aq.}$, wird durch langsame Verdunstung seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure in feinen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, welche beim Trocknen über Schwefelsäure matt und undurchsichtig werden und ein verwittertes Ansehen erhalten. In diesem Zustande halten sie noch 1 Aeq. Krystallwasser zurück, welches sie erst bei 100° verlieren. Die wässerige Auflösung des Salzes reagirt sauer und hat einen süßen, hintennach zusammenziehenden Geschmack.

Ein lösliches basisches Bleisalz mit schwach alkalischer Reaction, welches an der Luft durch Abscheidung von kohlenurem Blei getrübt wird, erhält man leicht durch Kochen der neutralen Verbindung mit überschüssigem Bleioxyd.

Chlormethyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$ bei 100° , setzt sich aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab, wodurch die ganze Flüssigkeit zu einem gallertartigen Magma gesteht. Das trockene Salz wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfließen. In kaltem absoluten Alkohol ist es fast ganz unlöslich.

Chlormethyldithionsaures Natron ist dem Kalisalz sehr ähnlich, an der Luft zerfließlich, krystallisirt aus kochendem Alkohol von 96° in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln.

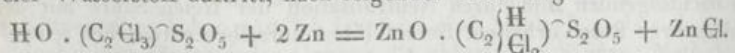
Chlormethyldithionsaures Silberoxyd bildet beim Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Abschluss des Lichtes eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, woraus nur schwierig kleine, an der Luft zerfließliche Krystalle erhalten werden. Seine Auflösung reagirt stark sauer, hat einen süßlichen, widrigen, metallischen Geschmack; ist gegen Licht und Wärme äußerst empfindlich.

Bichlormethyldithionsäure.

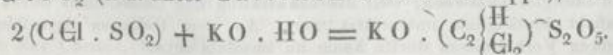
Syn.: Chlorformylunterschwefelsäure.

Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$.

Diese Säure entsteht durch Auflösen von Zink in Trichlormethyldithionsäure, wobei gleichzeitig Chlorzink gebildet wird, ohne dass freier Wasserstoff auftritt, nach folgender Gleichung:



Sie bildet sich ferner durch Kochen von schwelligsaurem Kohlenchlorid: $\text{C Cl} \cdot \text{SO}_2$ (s. d. unter Chlorkohlenstoffe Suppl.), mit Aetzkali:



Das Kalisalz der Säure, welches man im ersten Falle durch Fällung des Zinkoxyds durch kohlen-saures Kali, im letzteren Falle nach Neutralisation des überschüssigen Aetzkalis mit Kohlensäure in Lösung erhält, ist dann stets noch mit kohlen-saurem Kali und Chlorkalium gemengt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und dann mit kochendem Alkohol extrahirt, woraus sich das bichlormethyldithionsaure Kali beim Erkalten ziemlich rein abscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann es leicht vollständig vom anfangs beigemengten Chlorkalium befreit werden. — Die Abscheidung der Säure aus jenem Salze gelingt leicht auf die S. 247 bei der Methyldithionsäure beschriebene Weise. Da sie in kochendem Aether löslich ist, so kann man sie durch Auskochen der concentrirten Säurelösung mit Aether leicht von etwa noch beigemengten Salzen befreien. Sie bildet nach dem Verdunsten des Aethers eine stark saure, aber noch gefärbte Flüssigkeit, welche durch Schwefelblei leicht entfärbt wird, dadurch, dass man mit Wasser verdünnt, Bleioxyd darin auflöst und nachher durch Schwefelwasserstoff fällt. Aus der abfiltrirten klaren Flüssigkeit krystallisirt sie im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen Prismen, welche an der Luft zerfließen, und daher schwierig von der Mutterlauge zu trennen sind. Die krystallisirte Säure schmilzt in der Wärme und verträgt eine Temperatur von 140° , ohne zersetzt zu werden; stärker erhitzt, stößt sie weiße Dämpfe aus und schwärzt sich von abgeschiedener Kohle. — Stark oxydirende Körper, wie kochende Salpetersäure, Salpetersalzsäure und Chromsäure, sind ohne Einwirkung darauf.

Die Salze der Bichlormethyldithionsäure besitzen mit denen der beiden obigen chlorärmeren Säuren große Aehnlichkeit, und sind wie jene sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Sie unterscheiden sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten beim Glühen, indem neben schwefliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd die Salzsäure als constantes Zersetzungsproduct auftritt, während durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium hinterbleibt.

Bichlormethyldithionsaures Ammoniak krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung in Zoll langen, farblosen durchsichtigen, luftbeständigen Prismen.

Bichlormethyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$
(über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet), ist wie im Wasser so in kochendem Alkohol löslich, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen. Kalter absoluter Alkohol nimmt beinahe nichts davon auf. Die Krystalle sind luftbeständig und ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden, eine Temperatur von 250° . Ihre wässerige Auflösung reagirt neutral und besitzt einen schwach salzigen Geschmack.

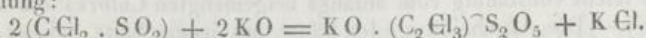
Bichlormethyldithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$
kann nur bei vollständigem Abschluss des Lichtes durch Verdampfen seiner Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden. In fester Form verträgt es eine Temperatur von 150° , ohne verändert zu werden.

Trichlormethyldithionsäure.

Syn.: Chlorkohlenunterschwefelsäure.

Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\wedge} \text{S}_2\text{O}_5$.

Diese Säure entsteht in Verbindung mit Kali neben Chlorkalium durch Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids: $\text{C Cl}_2 \cdot \text{SO}_2$ (s. d. unter Chlorkohlenstoffe, Suppl.), mit Kali, nach folgender Gleichung:



Wässrige Kalilauge wird mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid bis zur vollständigen Neutralisation digerirt, dann das unzerlegte schwefligsaure Kohlensuperchlorid durch Destillation entfernt, und die farb- und geruchlose Flüssigkeit durch fortgesetztes Abdampfen concentrirt, bis sich eine Salzhaut auf der Oberfläche zu zeigen beginnt. Beim Erkalten krystallisirt das trichlormethyldithionsaure Kali in dünnen durchsichtigen Tafeln. Es wird durch Auspressen von der an Chlorkalium reichen und zugleich auch etwas schwefelsaures Salz enthaltenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eine gleiche Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids bewirkt Barytwasser (s. u. trichlormethyldithionsaurer Baryt).

Die Darstellung der freien Säure gelingt am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure wird durch Behandlung mit kohlen-saurem Bleioxyd entfernt und das aufgelöste Bleisalz dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Abdampfen der abfiltrirten sauren Flüssigkeit krystallisirt die Trichlormethyldithionsäure in kleinen farblosen Prismen; nach dem völligen Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure bildet sie eine weiße undurchsichtige, an der Luft äußerst leicht zerfließliche, feste, geruchlose Masse von sehr stark saurem Geschmack. In diesem Zustande enthält sie außer dem basischen Wasseräquivalent noch 2 Aeq. Krystallwasser, und ist nach der Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\wedge} \text{S}_2\text{O}_5 + 2 \text{aq.}$ zusammengesetzt. Sie schmilzt bei 130° in ihrem Krystallwasser und beginnt über 160° zu sieden, indem sie sich theilweise verflüchtigt, zum größten Theile aber in Salzsäure, schweflige Säure und Chlorkohlenoxydgas zerlegt. — Wie die übrigen Methyldithionsäuren wird sie durch die meisten der stärkeren Oxydationsmittel, durch Kochen mit rauchender Salpetersäure, Königswasser oder Chromsäure nicht verändert. Nur durch den im Kreise des galvanischen Stroms am positiven Pol sich ausscheidenden Sauerstoff erleidet sie eine Oxydation und totale Zerstörung, indem Schwefelsäure, Kohlensäure und verschiedene Oxydationsstufen des Chlors nebst Chlorwasserstoffsäure neben einander auftreten.

Sie gehört zu den stärkeren Säuren und treibt alle flüchtigeren Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, aus ihren Verbindungen aus. Zink wird davon leicht und ohne Gasentwicklung gelöst, indem bichlormethyldithionsaures Zinkoxyd gebildet wird (s. Bichlormethyldithionsäure).

Die Salze der Trichlormethyldithionsäure sind wie die der vorigen Säuren in Wasser, die meisten auch in Alkohol leicht löslich, und besitzen einen herben metallischen Geschmack. Beim Glühen zerfallen sie in schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd und schwefelsäurefreies Chlormetall. Da Chlorkohlenoxydgas unter den Zersetzungsproducten

der übrigen gechlorten Methyldithionsäuren fehlt, so lässt sich jene Säure durch obiges Verhalten ihrer Salze leicht entdecken und von diesen unterscheiden. Die folgenden Salze sind meist durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlen-sauren Basen dargestellt.

Trichlormethyl-dithionsaures Ammoniak schießt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung leicht in großen regelmäßigen Prismen an. Es ist luftbeständig, zerfällt in höherer Temperatur in Salmiak, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd.

Trichlormethyl-dithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim}\text{S}_2\text{O}_5$ + aq. (bei 100°). Man erhält dies Salz analog dem Kalisalz direct durch Kochen von schwefligsaurem Kohlen-superchlorid mit Barytwasser, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorbarium und ein wenig schwefelsaurem Baryt (letzterer von einer secundären Zersetzung herrührend). Die abfiltrirte, neutrale, vom überschüssigen schwefligsauren Kohlen-superchlorid befreite Salzlösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung schießt dann durch Verdampfen des Alkohols das Barytsalz in kleinen farblosen Krystallblättchen an. Durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man es in größeren Tafeln krystallisirt. Es verliert sein Krystallwasser erst bei ungefähr 150°, ohne dabei eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Trichlormethyl-dithionsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim}\text{S}_2\text{O}_5$ + 2 aq. (lufttrocken). Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung in breiten Tafeln von obiger Zusammensetzung, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und schon über 150° anfangen, sich zu zersetzen. Seine Auflösung hat einen süßen herben Geschmack und saure Reaction.

Ein lösliches basisches Salz entsteht durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd. Die Lösung zeigt eine schwach alkalische Reaction, wird an der Luft durch Absorption von Kohlensäure getrübt und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer amorphen Salzmasse ein.

Trichlormethyl-dithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim}\text{S}_2\text{O}_5$ + 2 aq. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits S. 252 beschrieben. Es bildet durchsichtige Tafeln von herbem, widerlichem Geschmack, verliert seine Krystallwasser schon an der Luft, indem es verwittert, und ist bei 100° getrocknet vollkommen wasserfrei.

Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, erst über 300° hinaus wird es auf die S. 252 angegebene Weise zersetzt.

Trichlormethyl-dithionsaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim}\text{S}_2\text{O}_5$ + 5 aq., bildet luftbeständige blaue Tafeln. Verliert bei 180° zwei Aeq. Krystallwasser. Die drei anderen Wasseräquivalente gehen erst bei einer Temperatur fort, wo das Salz selbst anfängt, zersetzt zu werden.

Trichlormethyl-dithionsaures Natron bildet dünne rhombische Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern; ist in Wasser viel leichter löslich, als das Kalisalz.

Trichlormethyl-dithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim}\text{S}_2\text{O}_5$ + 2 aq., krystallisirt leicht in klaren farblosen Prismen durch Abdampfen der Lösung bei Abschluss von Licht im Vacuum über Schwefelsäure. Die Lösung reagirt sauer und hat einen süßlichen metallischen Geschmack. Durch Kochen oder am Lichte wird sie leicht geschwärzt. Die trockene Verbindung hält sich dagegen selbst im directen Sonnen-

lichte lange Zeit unverändert. Sie verliert bei 100° leicht ihr Krystallwasser.

Ueber die chemische Constitution der obigen vier Säuren ist von K o l b e anfänglich die Hypothese aufgestellt, dass sie sämmtlich Unterschwefelsäure enthalten, mit verschiedenen Paarlingen: C_2H_3 , C_2H_2Cl , C_2HCl_2 und C_2Cl_3 , verbunden. Seitdem man weiß, dass manche Elemente, wie As, Sb, N, C_2 , ähnlich wie mit Sauerstoff, Chlor u. a., auch mit Wasserstoff, Methyl, Aethyl etc. in Verbindung treten, und im letzteren Falle zusammengesetzte (sogen. gepaarte) Radicale bilden, deren chemische Affinitäten die ihrer näheren Bestandtheile bei weitem überreffen, und seitdem es ferner kaum noch einem Zweifel unterliegt, dass derartige zusammengesetzte Radicale in der Ameisensäure, Essigsäure und den übrigen der Reihe der fetten Säuren angehörenden Verbindungen vorhanden sind — nämlich C_2 mit H oder dessen Homologen gepaart —, gewinnt die Ansicht große Wahrscheinlichkeit, dass auch die jenen Säuren so nahe verwandte Methyldithionsäure (nebst ihren Substitutionsproducten) eine ähnliche Constitution besitze. Es erscheint daher richtiger, dieselbe als die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten gepaarten Radicals von der Formel: $(C_2H_3)_2S_2$ zu betrachten, in dessen Paarling dann der Wasserstoff successive durch gleich viele Chloräquivalente substituirt werden kann.

H. K.

Methylen. Gleichwie Dumas in den Aethylverbindungen einen Kohlenwasserstoff (C_4H_4) annimmt, welcher mit 1 At. Wasser das Aethyloxyd und mit 2 At. Wasser das Aethyloxydhydrat bildet, so betrachtet er auch die Methylverbindungen als bestehend aus einem Kohlenwasserstoff: C_2H_2 , welcher er Methylen¹⁾ (von *μέθυ*, Wein, und von *ύλη*, Holz) nennt, und Wasser oder Wasserstoffsäuren. Demzufolge wäre das Methyloxyd: $C_2H_2 + HO$, das Methyloxydhydrat: $C_2H_2 + 2HO$, das Methylchlorür: $C_2H_2 + HCl$, und die Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren würden Verbindungen dieser Säuren mit Methylen und Wasser seyn. Das neutrale schwefelsaure Methyloxyd bestände also aus: $C_2H_2 + SO_3 \cdot HO$, das oxalsaure Methyloxyd aus: $C_2H_2 + C_2O_3 \cdot HO$ etc.

Die Abscheidung des Methylens ist aber bis jetzt nicht gelungen. Da das Elayl nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe Atomgewicht wie das hypothetische Methylen hat, so würde man beide für identisch halten können; doch muss dagegen angeführt werden, dass das Elayl noch nicht unter den Zersetzungsproducten der Methylverbindungen aufgefunden worden ist, und ebenso wenig lassen sich aus dem Elayl Verbindungen, welche der Methylreihe angehören, darstellen.

Am wahrscheinlichsten war es, dass das Methylen durch Erhitzen von Methylchlorür mit Kalikalk erhalten werden könne, da das Aethylchlorür unter denselben Umständen in Chlorkalium, Wasser und Elayl zerfällt. Dumas und Stass²⁾ leiteten deshalb das Methylchlorürgas über ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk, wobei aber nicht die beabsichtigte Zersetzung erfolgte; es traten nämlich außer Chlorkalium nur die Zersetzungsproducte des Methyloxyds auf, und Dumas gesteht

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 4 u. 50.

²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 166.

deshalb selbst zu, dass das erhaltene Resultat nicht für die Existenz des Methylen in den Methylverbindungen spreche. *Str.*

Methylen, Verbindungen, s. Methyl, Methyl-
oxyd, Methyloxydhydrat ff.

Methylenäther syn. mit Methyloxyd.

Methylenbihydrat syn. mit Methyloxydhydrat.

Methylenhydrat syn. mit Methyloxyd.

Methylfluorür, Fluorwasserstoffsäures Methylen,
Hydrofluorate de Méthylène; von Dumas und Peligot¹⁾ dargestellt.

Formel: $(C_2H_3)F$.

Man erhält diese Verbindung durch Destillation eines Gemisches von Fluorkalium mit schwefelsaurem Methyloxyd und Auffangen des gasförmigen Products über Wasser.

Es ist farblos, hat einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch, greift das Glas nicht an, und brennt unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure mit bläulicher Flamme. 100 Thle. Wasser lösen 166 Thle. Methylfluorürgas auf. Das specif. Gew. beträgt, nach Dumas und Peligot, 1,186. *Str.*

Methylharnstoff s. Methylamin.

Methyliak syn. mit Methylamin.

Methyljodür, Jodwasserstoffsäures Methylen, *Hydrojodate de Méthylène*.

Formel: $(C_2H_3)I$.

Es wird, nach Dumas und Peligot²⁾, erhalten, wenn man in eine Lösung von 8 Thln. Jod in 12—15 Thln. Holzgeist 1 Thl. Phosphor in kleinen Stücken einträgt und das Gemisch bei gelinder Wärme der Destillation unterwirft. Nach Pierre³⁾ sollen auf 48 Thle. Jod 90 Thle. Holzgeist und 5 Thle. Phosphor angewandt werden. Die ersten Stückchen Phosphor bewirken eine mit Erhitzung und Jodwasserstoffsäurebildung begleitete Reaction; zeigt sich bei fernerm Zusatz kein Aufwallen der Flüssigkeit mehr, so kann der noch übrige Phosphor zugefügt und die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden.

Nach beendigter Destillation befindet sich in der Retorte ein farblos-rückstand, bestehend aus phosphoriger Säure, Methyloxydphosphorsäure und überschüssig angewandtem Phosphor; das Destillat besteht aus Holzgeist und Methyljodür, welches mit Wasser ausgefällt und zur Entfernung von anhängender Jodwasserstoffsäure zuerst mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser von 0° gewaschen wird. Um es von Feuchtigkeit zu befreien, wird es einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und rectificirt.

Das Methyljodür ist ein neutrales, farbloses, mit Wasser nicht

¹⁾ Institut No. 101. 1835. *Annal. der Pharm.*, Bd. XV, S. 59.

²⁾ *Annal. de Chim. et de Phys.*, [2] T. LVIII, p. 29. — *Annal. der Pharm.*, Bd. XV, S. 20. — ³⁾ *Annal. der Chemie u. Pharm.*, Bd. LVI, S. 147.

mischbares Liquidum, welches bei $-35^{\circ},43$ nicht erstarrt. Es hat einen stechenden ätherischen Geruch, siedet unter $0,750$ M. Druck bei $43^{\circ},8$ und hat $2,199$ specif. Gew. Das specif. Gew. in Gasform beträgt $4,883$. Es lässt sich schwierig anzünden und verbrennt unter Entwicklung violetter Joddämpfe. Wasser von 0° löst das Methyljodür in unbedeutender Menge, in Holzgeist, Weingeist und Aether ist es dagegen leicht löslich.

Durch Chlorwasserstoff wird das Methyljodür nicht angegriffen. Leitet man aber an einem wenig erleuchteten Orte in Methyljodür, welches mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, einen langsamen Strom von Chlorgas, so entwickelt sich, nach Pierre¹⁾, unter Abscheidung von Jod reines Methylchlorürgas.

Durch Erhitzen von Methyljodür mit metallischem Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bis auf etwa 150° C. entstehen Methylgas und Jodzink ($C_2H_3I + Zn = ZnI + C_2H_3$), unter gleichzeitiger Bildung einer weissen krystallinischen Substanz, die, nach Frankland²⁾, eine Verbindung des Methyls mit Zink ist (vergl. d. Art. Methyl).

Phosphor auf gleiche Weise mit Methyljodür erhitzt, veranlasst ebenfalls eine Zersetzung. Es entwickelt sich aber dabei kein Gas, und Frankland ist der Ansicht, dass die entstehenden Producte ähnlich denen sind, welche P. Thénard durch Zersetzung des Methylchlorürs mit Phosphorcalcium erhielt. Str.

Methylkohlen säure s. Methyloxydkohlen säure.

Methylmercaptan syn. mit Methylsulphydrat s. d.

Methylol syn. mit Methylwasserstoff und Grubengas s. d.

Methyloxaminsäure s. Methylamin.

Methyloxyd, Methyläther, Methylenhydrat, *Monohydrate de méthylène*. Von Dumas und Peligot³⁾ entdeckt und analysirt.

Formel: $(C_2H_3)O$.

Es wird erhalten durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und Auffangen des entweichenden Gases über Quecksilber. Der Inhalt der Retorte färbt sich anfangs dunkel, und wird zuletzt schwarz, unter Entwicklung von schwelliger Säure und Kohlensäure. Diese Säuren nebst etwas Holzgeist und schwefelsaurem Methyloxyd sind beständige Begleiter des Methyloxyds, von welchen es am besten dadurch befreit wird, dass man das Gas zuerst durch eine geringe Menge kalten Wassers streichen lässt, und es darauf zur vollständigen Entfernung der schwelligigen Säure und Kohlensäure 24 Stunden lang mit festem Aetzkali zusammenbringt.

¹⁾ Journ. de Pharm. [3] T. XIII, S. 156. — ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXI, S. 213.

³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 19. — Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 12.

Das Gas ist farblos, hat einen angenehmen aromatischen Geruch, brennt mit bläulicher Flamme, und wird bei -16° nicht flüchtig. Das specif. Gew. beträgt 1,617; es hat demnach nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe specif. Gew. in Gasform wie das Aethyloxydhydrat. Wasser löst bei einer Temperatur von $+18^{\circ}$ ungefähr sein 37faches Volumen davon auf, und bekommt dadurch einen ätherischen Geruch und einen pfefferartigen Geschmack. In Holzgeist und Weingeist ist es viel löslicher als in Wasser; ebenfalls löst Schwefelsäure eine große Menge davon auf, giebt es aber beim Vermischen mit Wasser größtentheils wieder ab.

Da das Methyloxyd in den zusammengesetzten Aetherarten den elektropositiven Bestandtheil ausmacht, also offenbar ein basischer Körper ist, dem auf obige Weise bereitetes Methyloxyd aber die basischen Eigenschaften in so weit fehlen, als es sich nicht mit Säuren vereinigt, wenn es mit den Hydraten derselben in Berührung kommt, so ist Berzelius der Ansicht, dass das beschriebene Methyloxyd nur eine isomerische Modification des in den zusammengesetzten Aetherarten enthaltenen sey. Dieser Ansicht steht aber nicht nur entgegen, dass sich, nach Regnault¹⁾, trockenes Methyloxyd mit wasserfreier Schwefelsäure direct zu neutralem schwefelsauren Methyloxyd vereinigt, und es also nicht unwahrscheinlich ist, dass auch mit anderen wasserfreien Säuren Verbindungen hervorgebracht werden können; sondern es lassen sich auch noch andere Gründe dagegen aufführen, dieselben, welche schon beim Aethyloxyd (Suppl. S. 79) hervorgehoben sind, auf welche also hier verwiesen werden kann.

Zersetzungen des Methyloxyds. Wird Methyloxyd über ein schwach erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk geleitet, so entwickelt sich, nach Versuchen von Dumas und Stass²⁾, Wasserstoff und das Kali verbindet sich zunächst mit Ameisensäure, die aber unter Wasserstoffentwicklung eine noch weitere Zersetzung in Kohlensäure erleidet ($C_2H_3O + KO + 2HO = KO \cdot C_2HO_3 + 4H$ und $KO \cdot C_2HO_3 + KO \cdot HO = 2(KO \cdot CO_2) + 2H$).

Chlorgas wirkt so heftig auf Methyloxyd ein, dass leicht Entzündung und Explosion erfolgen können. Diese Gefahr ist aber nur im Anfange der Operation vorhanden; wenn eine gewisse Menge Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, so findet eine ruhigere Einwirkung statt, und Regnault³⁾ ist es auf folgende Weise geglückt, chlorhaltige Substitutionsproducte des Methyloxyds hervorzubringen. Er liefs beide Gase in vollkommen getrocknetem Zustande in einem großen Ballon, welcher mit einer Röhre zum Abfließen der condensirten Producte versehen war, zusammentreten, entfernte aber die Mündungen der Leitungsröhren so weit von einander, dass die Gase nicht in unmittelbare Berührung kommen konnten, sondern sich vorher mit viel Luft mengen mussten. Es dauert in diesem Falle oft eine Stunde, ehe eine Reaction bemerkbar wird, ist diese aber eingetreten, so müssen die Verhältnisse der Gase mit der größten Sorgfalt regulirt werden, weil sonst eine Explosion unvermeidlich ist. Lässt man die Gase in dem Verhältniss zu-

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXVII, S. 11. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys.,

[2] T. LXXIII, p. 157. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 166. —

³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXI, p. 396. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XXXIV, S. 29.

sammentreten, dass sie sich ziemlich genau zersetzen, so sammelt sich bald, unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung, ein leicht bewegliches Liquidum an, welches durch Destillation gereinigt werden kann.

Diese Verbindung (*ether methylique monochlorurée*) fand Regnault nach der Formel C_2H_2ClO zusammengesetzt; sie lässt sich als Methyloxyd betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist. Der Geruch ist erstickend, ähnlich dem der Chlorkohlensäure, und reizt die Augen zu Thränen. Sie siedet bei 105° und hat bei $20^\circ C.$ 1,315 spec. Gew. Wie das Methyloxyd zeigt diese Verbindung eine Verdichtung zu 2 Vol., nach einer Mittelzahl von zwei Versuchen beträgt die Dampfdichte 3,909.

Wird der *ether methylique monochlorurée* an einem ganz hellen Orte noch weiter mit Chlorgas behandelt, so wird auch ein zweites Wasserstoffäquivalent eliminirt und durch Chlor ersetzt. Das Product nennt Regnault *ether methylique bichlorurée* $= C_2HCl_2O$. Berzelius dagegen verdreifacht die Formel, und betrachtet es als eine Verbindung von Ameisensäure und Chloroform $= C_2HO_3 + 2C_2HCl_3$ (Formyl-Aci-Bichlorid). Diese Verbindung hat grosse Aehnlichkeit mit der vorhergehenden, auch der Geruch ist kaum davon verschieden. Sie hat bei $20^\circ C.$ 1,606 specif. Gew., siedet bei etwa 130° und das specif. Gew. des Gases beträgt 6,376. Bei zu Grundelegung der Regnault'schen Formel sind also die Elemente in dieser Verbindung auf gleiche Weise verdichtet, wie im *ether methylique monochlorurée*.

Bei der Behandlung des *ether methylique bichlorurée* mit Chlor im Sonnenlicht wird auch das letzte Wasserstoffäquivalent gegen Chlor ausgewechselt, es entsteht dadurch der *ether methylique perchlorurée* $= C_2Cl_3O$ (nach Berzelius Kohlen-Aci-Trichlorid $= CO_2 + 3CCl_2$), welches ein außerordentlich stark und erstickend riechendes Liquidum bildet, bei ungefähr 100° siedet und dessen specif. Gew. 1,594 beträgt. Es zeigt nicht mehr dieselbe Condensation wie das Methyloxyd und die vorhergehenden chlorhaltigen Aether, wodurch sich auch der niedere Siedepunkt erklärt; nach Regnault's Formel hat eine Verdichtung zu 4 Vol. stattgefunden, wonach die berechnete Dampfdichte 4,360 beträgt. Gefunden wurde sie $= 4,670$, welche Abweichung wahrscheinlich von einer geringen Beimengung des vorigen Aethers herrührt. Str.

Methyloxyd: carbaminsaures-, (Kohlenacichlorid-kohlensaures) und oxychlorkohlensaures- s. Methyloxydhydrat, Verwandlung desselben durch Chlorkohlenoxyd. — Zweifach traubensaures- s. Methyloxydtraubensäure. — Zweifach weinsaures- s. Methyloxydweinsäure. — Die neutralen Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren s. unter den betreffenden Säuren.

Methyloxydhydrat — Holzgeist, Holzalkohol, Methylenbihydrat, Pyro-Holzäther, *Hydrate d'oxyde de méthyle*, *Bihydrate de méthylène*, *Esprit pyro-xilique*, — ein dem Aethyloxydhydrat in jeder Beziehung ähnlicher Körper, bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist, nach Dumas und Peligot, zu etwa 1 Proc. im rohen Holzessig enthalten. Das durch fractionirte Destillation des Holzessigs gewonnene Product wird als roher Holzgeist in den Handel gebracht, häufiger aber wird eine

vorläufige Reinigung durch Rectification über Kalkhydrat vorgenommen, und dadurch der gereinigte Holzgeist des Handels erhalten (vergl. d. Art. Holzgeist, Bd. III, S. 904). Nach Peligot¹⁾ bildet sich das Methyloxyhydrat in reichlichster Menge, wenn Stoffe, die hauptsächlich aus Holzfaser bestehen, mit einer gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmähig bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt werden. Fertigt gebildet wird es in der Natur eben so wenig angetroffen wie der Weingeist; man kennt aber eine natürlich vorkommende Verbindung des Methyloxyds mit Salicylsäure, das Gaultheriaöl (s. d.), aus welchem es durch Destillation mit Kalilauge erhalten werden kann.

Formel, nach Dumas und Peligot: $C_2H_3O_2 = C_2H_3O.HO$.

Das Methyloxyhydrat unterscheidet sich demnach vom Aethyl-oxyhydrat durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff.

Es giebt wenige organische Verbindungen, die hinsichtlich ihrer Natur so verschieden beurtheilt worden sind, als der Holzgeist. Schon im Jahre 1812 wurde er von Philipps Taylor²⁾ im Holzzessig beobachtet, aber erst 10 Jahre später als ein eigenthümlicher Körper beschrieben. Colin³⁾ hielt ihn für Essigäther, Döbereiner⁴⁾ für Weingeist und erst durch die darauf folgenden Untersuchungen von Macaire und Marcet d. J.⁵⁾, Gmelin⁶⁾ und Liebig⁷⁾ wurde die eigenthümliche Natur desselben außer Zweifel gestellt.

Eine vollkommene Reinigung war diesen Chemikern jedoch nicht gelungen. Aus Macaire's und Marcet's Angaben und Analysen muss man schliessen, dass sie ein Gemenge von Holzgeist und essigsaurem Methyloxyd untersucht haben. Liebig's Reinigungsmethode bestand darin, dass er in sog. gereinigtem Holzgeist des Handels Chlorcalcium auflöste, das sich abscheidende brenzliche Oel abhob und den Rückstand im Wasserbade einer Destillation unterwarf, worauf das Destillat wiederholt über Chlorcalcium rectificirt wurde. Bei späteren Untersuchungen hat es sich aber herausgestellt, dass auf diese Weise immer ein Gemenge von Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und Methol, dem bisweilen auch Aceton beigemischt ist, erhalten wird, und Liebig's Analysen stimmten deshalb noch nicht mit der wirklichen Zusammensetzung des Holzgeistes überein.

Reichenbach⁸⁾, welcher darauf einige Versuche mit diesem Körper anstellte, erklärte ihn für ein Gemisch von Essigäther, dem er den Namen Mesit beilegte, und von Weingeist, der sich durch Gährung der im Holze enthaltenen zuckerartigen Stoffe erzeugt habe.

Erst durch die ausgezeichnete Untersuchung von Dumas und Peligot⁹⁾ wurde die wahre Natur des Holzgeistes erkannt und wir verdanken diesen Chemikern nicht nur die genaue Ausmittelung seiner Zusammensetzung, sondern auch ein sorgfältiges Studium seiner Verbindungen und Zersetzungen. Es stellte sich dadurch die vollkommenste Analogie zwischen dem Weingeist und dem Holzgeist heraus, so dass

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXX, p. 218. — ²⁾ Phil. Mag., [4] Vol. LX, p. 315. — ³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. XII, p. 206. — ⁴⁾ Schweigg. Journ., Bd. XXXII, S. 487. — ⁵⁾ Schweigg. Journ., Bd. XL, S. 348. — ⁶⁾ Dessen Handb. d. theoret. Chemie, 3. Ausg., Bd. II, S. 344. — ⁷⁾ Annal. der Physik, Bd. XXVII, S. 613. — ⁸⁾ Schweigg. Journ., Bd. LXIX, S. 175 u. 241. — ⁹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 5. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 1.

alles, was für einen dieser Körper als richtig erkannt ist, auch bei dem anderen Anwendung finden muss.

Die große Verschiedenheit der von so ausgezeichneten Chemikern, wie von Liebig einerseits und von Dumas und Peligot andererseits, erhaltenen analytischen Resultate veranlasste Kane¹⁾ und Gmelin²⁾, den Holzgeist des Handels einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Beiden gelang die Abscheidung des Methyloxyhydrats, und Kane erhielt außerdem einen ölförmigen Kohlenwasserstoff (Methol), in welchem er aber einen Sauerstoffgehalt annahm, weil derselbe etwas von dem zum Trocknen angewandten Chlorcalcium aufgelöst hatte, und die Analysen also einen scheinbaren Verlust gaben. Er wies ferner nach, dass der Holzgeist mit Chlorcalcium eine Verbindung bilde, die zur Zersetzung einer weit höheren Temperatur als die des kochenden Wassers bedürfe, und dass bei der Destillation eines nicht vollständig mit Chlorcalcium gesättigten gewöhnlichen Holzgeistes im Wasserbade zuerst ein Gemenge von Holzgeist mit diesem Oele übergehe. Hiernach war es unzweifelhaft, dass Liebig keinen reinen Holzgeist untersucht hatte; dessenungeachtet scheint aber Kane den Liebig'schen Holzgeist nicht als ein Gemenge zu betrachten, denn er stellte für denselben eine neue Formel auf und nannte ihn Formosal.

Gmelin, welcher zu seinen Versuchen von demselben Holzgeist anwandte, welcher zu Liebig's Untersuchung gedient hatte, erhielt nach dem von Liebig eingeschlagenen Reinigungsverfahren eine Flüssigkeit, die mit Liebig's Holzgeist in der Zusammensetzung ziemlich nahe übereinkam; als er aber den Rückstand, der bei der Siedhitze des Wassers nichts mehr abgab, über freiem Feuer erhitzte, erhielt er ein Destillat, welches größtentheils aus Methyloxyhydrat bestand. Die bei der Siedhitze des Wasserbades übergegangene Flüssigkeit zeigte bei wiederholten Rectificationen über Chlorcalcium eine fortwährende Zunahme an Kohlenstoff und eine Abnahme an Wasserstoff, was daher rührte, dass demselben durch das Chlorcalcium bei jeder Rectification ein Theil des Holzgeistes entzogen und also im Destillate die Menge des Methols vergrößert wurde. Gmelin bezeichnet dieses Gemenge von Methol, essigsaurem Methyloxyd und Holzgeist mit dem Namen Lignon.

Kurz darauf wählten zwei junge Chemiker, Weidmann und Schweizer³⁾, den Holzgeist zum Gegenstand ihrer ersten Untersuchung und es kann bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nicht auffallen, dass dieselbe mit zu wenig Umsicht ausgeführt wurde, als dass ein irgend brauchbares Resultat daraus hervorgehen konnte. Sie arbeiteten hauptsächlich mit dem Theile des gewöhnlichen Holzgeistes, der nach dem Vermischen desselben mit Chlorcalcium im Wasserbade übergeht und nannten dieses Gemenge Xylit. Sie gestanden zwar ein, dass es keinen Weg gebe, denselben unter allen Umständen rein zu erhalten, sie liessen dies vielmehr lediglich vom Zufall abhängen, und ihre Analysen zeigen Schwankungen im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt von 1 — 1½ Proc. Dessenungeachtet stellten sie eine Formel für den Xylit auf, und betrachteten ihn als unteracetyligsaures Methyloxyd ($C_2H_3O \cdot C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}$).

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie, Bd. VII, S. 96, und Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 164. — ²⁾ Annal. d. Pharm., Bd. XXV, S. 47. — ³⁾ Annal. d. Physik, Bd. XLIII, S. 593, Bd. XLIX, S. 135 u. 293, Bd. L, S. 265.

Liebig's Holzgeist, Formosal, Lignon und Xylit sind demnach sämmtlich Namen für Gemenge von Holzgeist, essigsäurem Methyloxyd und Methol, denen sich mitunter noch ein vierter und fünfter Körper, namentlich Aceton zugesellen mag, und die Differenzen in den Analysen rühren allein von der relativen Menge dieser Bestandtheile her.

Der rohe Holzgeist enthält aufser den genannten Bestandtheilen Wasser, Essigsäure, essigsäures Ammoniak und empyreumatische Oele, bisweilen auch Aldehyd, und das Verhältniss zwischen diesen Bestandtheilen scheint, je nach der Temperatur, bei welcher das Holz verkohlt wurde, in hohem Grade zu variiren.

Zur Darstellung des reinen Methyloxydhydrats unterwirft man den rohen Holzgeist, nach Dumas und Peligot, einer zweimaligen Destillation mit gebranntem Kalk aus dem Wasserbade, stellt das stark ammoniakalische Product einige Tage bei Seite, wodurch sich ein bräunlichrothes Pulver, ein Zersetzungsproduct der empyreumatischen Oele, abscheidet, fügt darauf Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und unterwirft die von der abgesetzten theerartigen Materie getrennte Flüssigkeit einer Destillation aus dem Wasserbade. Der Holzgeist zeigt die Eigenthümlichkeit, sowohl für sich, wie auch bei Gegenwart von Kalk, mit heftigem Stossen zu kochen, was man am besten dadurch beseitigt, dass man etwas Quecksilber in den Kolben schüttet. Auch ein hineingelegter Platindraht verhindert das stofsweise Aufkochen. Das Destillat wird darauf wiederholt über gebranntem Kalk (im Wasserbade) rectificirt, bis durch Wasser keine Trübung mehr entsteht. Durch Destillation mit eingesenktem Thermometer, wobei man nur den Theil auffängt, welcher bei $66,5^{\circ}$ übergeht, wird endlich der Holzgeist vollkommen rein erhalten.

Bei dieser Reinigung werden Essigsäure und ein Theil der empyreumatischen Oele schon bei der ersten Behandlung mit Kalk gebunden und das essigsäure Ammoniak zersetzt. Ebenfalls findet eine allmähliche Zersetzung des essigsäuren Methyloxyds in Methyloxydhydrat und Essigsäure, welche letzter sich mit dem Kalk verbindet, statt, und das Methol bleibt theils wegen seines höheren Siedepunkts zurück, theils wird es durch den Kalk in einen harzähnlichen Körper verwandelt.

Kane benutzt zur Reinigung des Holzgeistes das Verhalten des Methyloxyds gegen Chlorcalcium, mit welchem es, wie schon angeführt, eine Verbindung eingeht, die bei 100° nicht zersetzt wird. Er löst in gereinigtem Holzgeist des Handels Chlorcalcium bis fast zur Sättigung auf, entfernt durch Destillation im Wasserbade einen Theil der fremden Beimengungen, und unterwirft den Rückstand, nachdem ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt ist, einer neuen Destillation aus dem Wasserbade. Der übergehende Holzgeist wird darauf durch zweimalige Rectification über gebranntem Kalk entwässert. Nach Weidmann und Schweizer gelingt diese Reinigung übrigens nur dann, wenn grosse Mengen von Holzgeist angewandt werden, und man nur den zuerst übergehenden Theil des Holzgeistes auffängt. Später geht mit dem Holzgeist eine so beträchtliche Menge von Methol über, dass es sich in ölförmigen Tropfen abscheidet.

Der Grund, dass das Methol sowohl zu Anfange wie zu Ende der Destillation übergeht, ist leicht einzusehen. Der Siedpunkt des Methols liegt bei etwa 175° und es verflüchtigt sich deshalb bei der Siedhitze

des Wassers nur unbedeutend. Nimmt aber bei dieser Temperatur ein zweiter Körper Dampfform an, so mischt es sich demselben bei und destillirt, vereinigt mit diesem, über. Das Methol verhält sich in dieser Beziehung ganz wie andere ätherische Oele. So lange der Holzgeist nicht vollständig mit Chlorcalcium gesättigt ist, verflüchtigt sich mit dem Ueberschuss desselben das Methol, später geht nichts mehr über; wird aber die Verbindung des Methyloxydhydrats mit Chlorcalcium durch Wasser zersetzt, so folgt es von Neuem den Holzgeistdämpfen.

Es geht hieraus hervor, dass die von Dumas und Peligot vorgeschlagene Reinigungsmethode der letzteren vorzuziehen ist. Da aber die Zersetzung des essigsauren Methyloxyds und des Methols weit rascher durch kaustisches Kali als durch Kalk erfolgt, so darf man erwarten, dass die Anwendung des ersteren mit gewissen Vortheilen verbunden seyn wird. In der Wärme würde allerdings das Kali auch zersetzend auf den Holzgeist einwirken, lässt man aber beide Körper einige Zeit ohne Anwendung von Wärme und bei Abschluss der Luft in Berührung, und hebt vor der Destillation die alkalische Reaction durch Zusatz von Schwefelsäure auf, so wird die Reinigung gewiss in kürzerer Zeit und auch mit weniger Verlust geschehen können.

Das reine Methyloxydhydrat ist ein sehr leichtflüssiges, wasserhelles Liquidum von eigenthümlichem aromatischem, gleichzeitig dem Alkohol und Essigäther ähnlichem Geruch. Es lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen, ebenfalls mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es darf die Farbe der Reactionspapiere nicht verändern, sich nicht an der Luft braun färben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen dunkeln Niederschlag erzeugen und beim Verdunsten in der Hand keinen terpentinähnlichen Geruch (Methol) hinterlassen. Sein specif. Gew. beträgt nach Dumas und Peligot 0,798 bei 20° C., nach Deville 0,807 bei 9°; es siedet unter 0,761 M. Druck bei 66,5°; das specif. Gew. des Gases beträgt 1,12. Es brennt mit blassblauer Flamme und zeigt gegen kaustische Alkalien, gegen Salze, Harze etc. ein ähnliches Lösungsvermögen wie der Weingeist. Auch Phosphor wird vom Holzgeist in geringer Menge gelöst.

Die Auflösung von Kali oder Natron in Holzgeist verhält sich, nach Dumas und Peligot, ganz so wie eine Auflösung dieser Basen in Weingeist; sie bräunt sich, wenn sie einige Zeit mit der Luft in Berührung bleibt, und wird beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Weidmann und Schweizer behaupten dagegen, dass der Holzgeist selbst durch eine wässrige Kalilösung in der Kälte und ohne Luftzutritt rasch zersetzt werde, wobei ein gelblichweißer flockiger Niederschlag und nach einiger Zeit auch ein ölförmiger Körper entstehen soll. Eine gleiche Zersetzung glaubten diese Chemiker auch bei der Einwirkung von Kali auf die Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren zu beobachten, und nannten den dabei entstehenden Körper Paramethylen, der aber offenbar nichts anderes war, als ein theilweise zersetztes Methol. Es unterliegt deshalb keinem Zweifel, dass diese Beobachtungen an einem unreinen Holzgeist gemacht worden sind.

Kalium wird von wasserfreiem Holzgeist in reichlicher Menge unter Wasserstoffentwicklung aufgenommen, und sucht man eine zu starke Erhitzung durch langsames Eintragen und Abkühlung zu vermeiden, so erhält man eine farblose Lösung, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist, nach Weidmann und Schweizer,

eine Verbindung von Methyloxyd-Kali mit Methyloxydhydrat; doch muss bemerkt werden, dass nach dem Trocknen desselben im luftleeren Raume 2 Proc. Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ Proc. Wasserstoff weniger erhalten wurden, als der Formel $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ entspricht. In höherer Temperatur soll diese Verbindung in Holzgeist und Methyloxyd-Kali, an der Luft unter Wasserstoffaufnahme in Kalihydrat und Holzgeist zerfallen.

Uebergießt man fein gepulverte wasserfreie Baryterde mit wasserfreiem Holzgeist, so löst sie sich unter starker Wärmeentwicklung darin auf, und aus der filtrirten Lösung schießt beim Verdampfen im luftleeren Raume eine Verbindung in seideglänzenden Nadeln an, die nach Dumas und Peligot's Analyse, der Formel $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die Krystalle bräunen sich rasch an der Luft. Beim Erhitzen geht zuerst ein dem Holzgeist ähnliches Liquidum über, wobei die Krystalle ihr Ansehen nicht verändern; beim stärkeren Erhitzen tritt Schmelzung ein, es entweicht ein ölförmiges Product, und zuletzt bleibt kohlsaurer Baryt zurück, der durch etwas Kohle geschwärzt ist.

Die schon erwähnte Verbindung des Holzgeistes mit Chlorealcium kann krystallisirt erhalten werden, wenn man die heiße gesättigte Lösung erkalten lässt. Es bilden sich dann lange glänzende sechsseitige Tafeln, die, nach Kane, aus 1 Aeq. Chlorealcium und 2 Aeq. Methyloxydhydrat bestehen. An der Luft nehmen die Krystalle rasch Feuchtigkeit auf, zerfließen, und zerfallen in Chlorealcium und Holzgeist. Auch mit Zinnchlorid und Eisenchlorid bildet der Holzgeist krystallinische Verbindungen.

In Bezug auf die neutralen Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren muss auf die entsprechenden Säuren verwiesen werden.

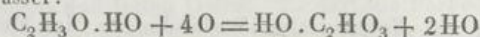
Deville hat das specif. Gew. verschiedener Gemenge von Holzgeist und Wasser ausgemittelt und folgende Tabelle für eine Temperatur von 9° C. entworfen:

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
0,8070	100	0,9429	40
0,8371	90	0,9576	30
0,8619	80	0,9709	20
0,8873	70	0,9751	10
0,9072	60	0,9857	5
0,9232	50		

Eine andere Tabelle ist von Ure mitgetheilt worden, die aber von der vorhergehenden etwas abweicht. Er stellte seine Versuche bei 15°,5 an, und fand bei dieser Temperatur das specif. Gew. des Methyloxydhydrats = 0,8136. Wahrscheinlich war es nicht vollständig entwässert:

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
0,8136	100,00	0,8822	77,00	0,9242	58,82
0,8216	98,11	0,8842	75,76	0,9266	57,73
0,8236	96,11	0,8876	74,63	0,9296	56,18
0,8320	94,34	0,8918	73,53	0,9344	53,70
0,8384	92,22	0,8930	72,46	0,9386	51,54
0,8418	90,90	0,8950	71,43	0,9414	50,00
0,8470	88,30	0,8984	70,42	0,9448	47,62
0,8514	87,72	0,9008	69,44	0,9484	46,00
0,8564	86,20	0,9032	68,50	0,9518	43,48
0,8596	84,75	0,9060	67,57	0,9540	41,66
0,8642	83,33	0,9070	66,66	0,9564	40,00
0,8674	82,00	0,9116	65,00	0,9584	38,46
0,8712	80,64	0,9154	63,30	0,9600	37,11
0,8742	79,36	0,9184	61,73	0,9620	35,71
0,8784	78,13	0,9218	60,24		

Verwandlungen des Methyloxydhydrats: 1) durch den Sauerstoff der Atmosphäre. Reiner Holzgeist verändert sich nicht an der Luft. Kommt aber der mit Luft gemengte Dampf desselben mit fein zertheiltem Platin in Berührung, so tritt eine rasche Oxydation ein, die sich bis zum Glühen des Platins steigern kann, wenn man dasselbe mit Holzgeist befeuchtet. Der Holzgeist verwandelt sich dabei unter Sauerstoffaufnahme und Abgabe von Wasserstoff in Ameisensäure und Wasser:



Methyloxydhydrat Ameisensäure

Das Methyloxydhydrat wird demnach auf gleiche Weise oxydirt wie das Aethyloxydhydrat und das Amyloxydhydrat.

2. Durch Sauerstoff im Entstehungsmoment. Wird ein Gemenge von Holzgeist, Braunstein und mäsig verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so findet man in dem Destillate Methylal (s. d.), Ameisensäure und Aldehyd. Die Gegenwart des letzteren wurde sowohl von Kane¹⁾, wie auch von Weidmann und Schweizer²⁾ beobachtet, aber nicht durch Analysen nachgewiesen. Es ist deshalb möglich, dass der hierbei entstehende Aldehyd nicht der gewöhnliche, sondern der Aldehyd der Ameisensäure = $\text{C}_2\text{HO} \cdot \text{HO}$ ist.

3. Durch Säuren und Salzbilder: a) durch Schwefelsäure. Beim Vermischen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Methyloxydschwefelsäure = $\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3$, die beim Erhitzen in Schwefelsäure und in Methyloxyd oder schwefelsaures Methyloxyd zerfällt. Durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure entstehen gleichzeitig kohlenähnliche Producte, Kohlenwasserstoffe und schweflige Säure.

b) Durch Salpetersäure. Mäsig verdünnte Salpetersäure wirkt nur unbedeutend auf Holzgeist ein; wird aber Holzgeist mit concentrirter Salpetersäure der Destillation unterworfen, so entsteht eine lebhaftere Reaction und man erhält unter Entwicklung rother Dämpfe Ameisensäure und manchmal auch salpetersaures Methyloxyd³⁾.

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 176. — ²⁾ Annal. der Physik, Bd. LIX, S. 159. — ³⁾ Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 10.

Behandelt man den Holzgeist mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd in ähnlicher Weise wie den Alkohol zur Darstellung von Knallsilber oder Knallquecksilber, so wird kein Knallpräparat erhalten. Die dabei entstehenden Niederschläge sind, nach Dumas¹⁾, die oxalsauren Salze von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd.

c) Durch Chlor. Leitet man bei zerstreutem Licht einen Strom von trockenem Chlorgas in Holzgeist, so findet eine rasche Absorption statt; die Flüssigkeit erhitzt sich, nimmt vorübergehend eine rosenrothe Farbe an und es entweichen Salzsäure und Methylchlorür, denen sich später auch Kohlensäure beimengt. Hat die Einwirkung einige Zeit gedauert, so bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine ölartige Schicht, aus der sich nach mehrstündiger Ruhe eine in Nadeln krystallisierende Verbindung abscheidet, die aber, wenn die Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht oder unter Erhitzung fort dauert, vollständig wieder verschwindet.

Das Endproduct ist ein schweres ölförmiges Liquidum, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit aufnimmt und in eine feste Masse übergeht. Nach J. Bouis²⁾ wird die Zusammensetzung dieser ölartigen Verbindung durch die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ ausgedrückt, sie würde demnach die Zusammensetzung des dreifach gechlorten Acetons haben. Kane³⁾, welcher diesen Körper ebenfalls untersuchte, erhielt bei seinen Analysen etwas weniger Wasserstoff, und stellte deshalb die Formel $C_6H_2Cl_3O_2$ dafür auf. Eine dritte Formel = $C_{12}H_8Cl_5O_3$ wurde endlich noch von Weidmann und Schweizer⁴⁾ aufgestellt. Sie nannten das erhaltene Product Holzgeistchloral (Methylchloral), doch braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Formel sehr unwahrscheinlich, und dass der Name für einen Körper von der angegebenen Zusammensetzung nicht passend ist. Nach Kane wird diese Verbindung durch Kali in einen ölartigen, dem Chloroform ähnlichen Körper und in eine Säure, welche Ameisensäure zu seyn scheint, zerlegt. Ist aber Bouis' Formel richtig, so ist es wahrscheinlich, dass ein Zerfallen in Chloroform und Essigsäure ($C_6H_3Cl_3O_2 + KO.HO = KO.C_4H_3O_3 + C_2HCl_3$) stattfindet.

Bouis hat auch die oben erwähnte, in Nadeln krystallisierende Verbindung untersucht. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die Krystalle schmelzen bei 50°, fangen bei 75° an zu sieden, und die Dämpfe verdichten sich zu langen weissen Nadeln. Während des Siedens tritt Zersetzung ein. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = C_6H_4Cl_2O_2 + 2C_2H_3O$, man kann demnach die Krystalle als eine Verbindung von zweifach gechlortem Aceton mit 2 At. Methyloxyd betrachten. Kali und Ammoniak wirken kaum darauf ein, Chlor verwandelt sie in directem Sonnenlicht in eine ölartige, erstickend riechende Flüssigkeit, die auf der Haut schmerzhaft Blasen hervorbringt und deren Dampf die Augen heftig reizt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_2Cl_4O_2$ ausgedrückt.

Wird dieser ölartige Körper der Luft ausgesetzt, so nimmt er rasch Feuchtigkeit auf und verwandelt sich in farblose perlmutterglänzende Krystalle = $C_6H_2Cl_4O_2 + 8aq.$, die nicht mehr den heftigen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 59. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys.

³⁾ T. XXI, p. III. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIV, S. 316. —

⁴⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 171. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXIII, S. 11.

Geruch der wasserfreien Verbindung besitzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Sie schmelzen bei etwa 35° und fangen bei etwa 90° an zu sieden, wobei Zersetzung eintritt. Beim gelinden Erwärmen oder im luftleeren Raume verlieren die Krystalle 3 At. Wasser und werden undurchsichtig; durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt und gehen wieder in die ölartige Verbindung ($C_6H_2Cl_4O_2$) über.

Bouis' Formeln sind sämmtlich aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Analysen abgeleitet; es bleibt aber zweifelhaft, ob die analysirten Verbindungen wirklich aus Holzgeist oder aus beigemengtem Aceton entstanden sind. Das letztere scheint durch die große Aehnlichkeit der Formeln angedeutet zu werden. Da durch Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Weingeist, Chloral ($C_4HCl_3O_2$), als Endproduct erhalten wird, so darf man erwarten, dass unter gleichen Umständen aus dem Holzgeist die Verbindung C_2HClO_2 (Methylchloral) entstehe, was also noch durch weitere Versuche festzustellen ist.

4. Durch Chloride. Zinnchlorid, Eisenchlorid und Antimonsuperchlorid verwandeln, nach Kuhlmann¹⁾, den wasserfreien Holzgeist beim Erhitzen in Methylchlorür. Wirken diese Chloride in geringerer Menge darauf ein, so entsteht auch Methyloxyd und eine bei 60° siedende ätherische Flüssigkeit. Gegen Ende der Destillation bildet sich ein ölartiger Kohlenwasserstoff und es bleibt ein zusammenklebender kohligter Rückstand. — Chlorsilicium trübt sich beim Vermischen mit Holzgeist, beim Erhitzen der Mischung entsteht eine schwarze Masse und ein sehr übelriechendes Destillationsproduct. — Beim Vermischen von Holzgeist und Chlorschwefelsäure (SO_2Cl) bildet sich nach Regnault²⁾ unter Wärmentwicklung viel Salzsäure und Methyloxydschwefelsäure.

Bringt man Chlorkohlenoxyd (Phosgen) mit Holzgeist in Berührung, so entsteht, nach Dumas und Peligot³⁾, unter bedeutender Temperaturerhöhung und Salzsäureentwicklung oxychlorkohlensaures Methyloxyd (oxychlorkohlensaures Methylen, *Chlorcarbonate de Méthylène*, Dum.; kohlenacichlorid-kohlensaures Methyloxyd, Berz.) = $C_2H_3O \cdot C_2ClO_3$, welches sich auf Zusatz von Wasser in Gestalt schwerer Tropfen abscheidet ($C_2H_3O \cdot HO + C_2Cl_2O_2 = C_2H_3O \cdot C_2ClO_3 + HCl$). Am einfachsten lässt sich diese Verbindung wohl als chlorameisensaures Methyloxyd betrachten. Es ist farblos, sehr leicht flüchtig, hat einen durchdringenden Geruch, siedet bei niedriger Temperatur und brennt mit grüner Flamme. Uebergießt man es mit Ammoniak, so bildet sich Salmiak und carbaminsaures Methyloxyd (Urethylan, Dum.) = $C_2H_3O \cdot CO_2 + NH_2CO$, welches in sehr leicht zerfließlichen Nadeln krystallisirt.

5. Durch Chlorkalk. Bei der Destillation von Chlorkalk mit Holzgeist entsteht Chloroform.

6. Durch Fluorbor und Fluorsilicium. Das erstere verwandelt, nach Kuhlmann⁵⁾, den Holzgeist bei 150° in Methyloxyd;

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 208. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXIX, p. 170. Berzelius' Jahresber. 1840, S. 193. — ³⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XV, S. 39 u. 47. — ⁴⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 213.

das letztere wird nur in geringer Menge absorbiert und veranlasst bei 100° die Bildung eines ölartigen Kohlenwasserstoffs.

7. Durch Erhitzen mit Kali. Wird reiner Holzgeist in einer Retorte mit einem Gemenge von Kalk- und Kalihydrat gelinde erhitzt, so entwickelt sich, nach Dumas und Stass¹⁾, viel Wasserstoff, dem eine geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemischt ist, und im Rückstande findet man Ameisensäure ($C_2H_3O.HO + HO = C_2HO_3 + 4H$). Wendet man statt des obigen Gemenges reines Kalihydrat an, so besteht das entweichende Gas fast nur aus Wasserstoff, und statt der Ameisensäure findet man Oxalsäure mit dem Kali verbunden: ($C_2HO_3 + KO = KO.C_2O_3 + H$).

Str.

Methyloxyd-Kali s. Methyloxydhydrat, S. 263.

Methyloxydkohlensäure, Methylkohlensäure, ist im basenfreien Zustande nicht bekannt. Leitet man in eine Auflösung von kaustischem Baryt in wasserfreiem Holzgeist einen Strom von trockener Kohlensäure, so fällt das Barytsalz dieser Säure als weißes perlmutterglänzendes Pulver nieder, dessen Zusammensetzung Dumas und Peligot²⁾ der Formel $BaO.CO_2 + C_2H_3O.CO_2$ entsprechend fanden.

Der methyloxydkohlensaure Baryt kann mit Holzgeist oder Alkohol, ohne Zersetzung zu erleiden, gewaschen werden; in Wasser löst er sich mit Leichtigkeit, doch ist diese Lösung wenig beständig, indem schon in der Kälte sehr bald Kohlensäure zu entweichen anfängt und kohlen-saurer Baryt niederfällt. Bei Siedhitze geht diese Zersetzung augenblicklich vor sich. Wird der methyloxydkohlensaure Baryt erhitzt, so entweichen brennbare Gase, Kohlensäure, eine geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit und als Rückstand erhält man kohlen-sauren Baryt.

Str.

Methyloxydphosphorsäure soll, nach Dumas, entstehen, wenn man zur Darstellung von Methylbromür oder Methyljodür, Jod oder Brom mit Holzgeist und Phosphor in Berührung bringt. Sie wurde nicht näher untersucht.

Str.

Methyloxydschwefelsäure — Schwefelmethylsäure, Schwefelmethylensäure, saures schwefelsaures Methylen, zweifach schwefelsaures Methyloxyd, *Bisulfate de méthylène*, *Acide sulfométhylque*, — von Dumas und Peligot³⁾ entdeckt.

Formel: $HO.SO_3 + C_2H_3O.SO_3$.

Sie bildet sich beim Vermischen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure, und schießt beim freiwilligen Verdunsten der Mischung bisweilen in Krystallen an. Am leichtesten wird sie rein erhalten, wenn man die Lösung des Barytsalzes genau mit verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXXIII, p. 113. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 137. — ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 283. — ³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 54. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 40.

ausfällt, und die filtrirte Lösung im luftleeren Raume verdunsten lässt; sie schießt dann aus dem syrupartigen Rückstand in weissen nadel-förmigen Krystallen an.

Die krystallisirte Säure ist so leicht veränderlich, dass ihre Zer-
setzung schon im luftleeren Raume unter Entwicklung von schwelliger
Säure beginnt. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Al-
kohol, und die Lösungen reagiren stark sauer. Str.

Methyloxydschwefelsäure Salze. Die Methyloxyd-
schwefelsäure bildet mit allen mineralischen Basen auflösliche Salze.
Die Verbindungen mit Baryt und Bleioxyd lassen sich leicht durch Sät-
tigen eines Gemisches von Holzgeist und Schwefelsäure mit kohlen-
saurem Baryt oder kohlen-
saurem Bleioxyd und Abdampfen der Lösung darstel-
len; die übrigen Salze erhält man am besten durch Zersetzung der
Barytverbindung mit den schwefelsauren Salzen der entsprechenden
Basen.

Die Salze der Methyloxydschwefelsäure kann man als Verbindun-
gen von schwefelsauren Salzen mit neutralem schwefelsaurem Methy-
loxyd betrachten, und es geht eine Spaltung in dieser Weise vor sich,
wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden. Einige ihrer
Salze entwickeln hierbei gleichzeitig brennbare Gase und schwellige
Säure, dagegen geben die methyloxydschwefelsauren Alkalien fast ganz
reines schwefelsaures Methyloxyd (s. schwefelsaure Salze).

Methyloxydschwefelsäure Baryterde: $BaO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3 + 2aq.$, wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile
Holzgeist und concentrirte Schwefelsäure vermischt, nach dem Erkalten
mit Wasser verdünnt und mit kohlen-
saurem Baryt sättigt. Das Filtrat
wird zuerst im Wasserbade abgedampft und dann über Schwefelsäure
oder Aetzkalk einer freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf das
Salz in farblosen vierseitigen Tafeln anschießt. Im luftleeren Raume
verliert es 2 At. = 9,9 Proc. Wasser.

Als Dumas¹⁾ wasserfreie Schwefelsäure mit Holzgeist zusammen-
brachte, und die entstandene Säure auf die angegebene Weise mit Baryt
verband, erhielt er ein Salz in langen abgestumpften, rhomboidalen?
Prismen, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen im luftleeren
Raume nicht von der des gewöhnlichen Salzes verschieden war. Wegen
der abweichenden Form nennt Dumas diese Verbindung isomeri-
schen methylenschwefelsauren Baryt (isomethionsaurer Baryt,
Berzelius). Die verschiedene Form der Salze scheint jedoch nicht
von einer Verschiedenheit der darin enthaltenen Säure herzurühren,
wenigstens beobachtete Kane, dass auch das Bleisalz unter den ge-
wöhnlichen Umständen in zweierlei Formen anschießen kann, die, wie
es scheint, nur von einem verschiedenen Wassergehalt herrühren.

Methyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3$, wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Barytsalz und
schießt entweder in vierseitigen Tafeln oder in langen rechtwinkligen,
leichtzerfließlichen Prismen an. Das prismatische Salz enthält 1 At. Was-
ser, das in Tafeln krystallisirende scheint, gleich wie das Barytsalz, 2 At.
Wasser zu enthalten.

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXI, p. 195. Journ. f. prakt. Chemie,
Bd. VIII, S. 61.

Methyloxydschwefelsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3$
 + aq., erhält man, nach Kane, durch doppelte Zersetzung von schwefel-
 saurem Kali und methyloxydschwefelsaurem Baryt, und Concentriren
 der filtrirten Lösung. Es schieft in rhomboëdrischen, leicht zerfließ-
 lichen Tafeln an und verliert sein Krystallwasser schon beim Trocknen
 über Schwefelsäure. Nach Frankland und Kolbe erhält man dieses
 Salz, wenn man 1 Aeq. Holzgeist mit 2 Aeq. Schwefelsäure ver-
 mischt, die saure verdünnte Lösung mit kohlensaurem Kalk neu-
 tralisirt, und aus der Lösung die Kalkerde mit kohlensaurem Kali ab-
 scheidet. Enthält die Lösung einen kleinen Ueberschuss von kohlens-
 saurem Kali, so kann sie bei einer der Siedhitze nahen Temperatur zur
 Krystallisation abgedampft werden.

Methyloxydschwefelsaure Kalkerde: $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3$
 bildet eine, in Octaëdern krystallisirende, leicht zerfließliche Ver-
 bindung.

Str.

Methyloxydsulfokohlensäure — Methylschwefel-
 kohlenensäure, Methylxanthonsäure, Holzanthonsäure,
 Holzanthogensäure, *Acide sulfocarbo-methylique* — ist bis jetzt
 nur in Verbindung mit Basen bekannt; es unterliegt aber keinem Zwei-
 fel, dass sie auf dieselbe Weise wie die Aethersulfokohlensäure aus dem
 Kalisalz abgeschieden werden kann.

Ihre Formel würde sein: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS}_2 + \text{HO} \cdot \text{CS}_2$.

Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Säure sind die An-
 sichten der Chemiker auf gleiche Weise getheilt, wie über die Zusam-
 mensetzung der Aethersulfokohlensäure, und es kann deshalb auf das,
 was über die letztere (Suppl. S. 56) gesagt worden ist, hier verwiesen
 werden.

Eine Stütze erhält die aufgestellte Formel aber noch dadurch, dass
 es Wöhler gelungen ist, Verbindungen von einem organischen Oxyd
 mit Schwefelwasserstoff, die Hydrochinonsulphhydrate, hervorzubringen
 (vergl. Bd. III, S. 949), deren Verhalten gegen Wasser, Alkohol und
 Bleisalz nicht wohl eine andere Interpretation zulässt, als dass in den-
 selben der ganze Schwefel als Schwefelwasserstoff enthalten ist. — Es
 kann demnach nicht auffallen, dass der Schwefelkohlenstoff ebenfalls
 mit organischen Oxyden Verbindungen eingeht, und somit wäre der
 Haupteinwand, welchen Berzelius gegen die obige Formel erhoben
 hat, beseitigt.

Von den Salzen der Methyloxydsulfokohlensäure sind nur zwei, das
 Bleisalz und das Kalisalz, untersucht worden, aber nur von dem letzteren
 wurden die Darstellung und die Eigenschaften angegeben. Die Zusam-
 mensetzung des Bleisalzes wird, nach Dumas, durch die Formel:
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS}_2 + \text{PbO} \cdot \text{CS}_2$ ausgedrückt.

Methyloxydsulfokohlensaures Kali: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS}_2 + \text{KO} \cdot \text{CS}_2$
 erhielten Dumas und Peligot¹⁾, indem sie eine Auflösung von
 Kalihydrat in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff vermischten. Die Ver-
 bindung bildet ein in seidartigen Fasern krystallisirendes Salz.

Das methyloxydsulfokohlensaure Kali wird durch Jod unter Bildung
 von Jodkalium leicht zersetzt; aber die Producte sind verschieden, je

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXIV, p. 4. Annal. der Pharm.
 Bd. XXXV, S. 288.

270 Methyloxydtraubensäure. — Methyloxydweinsäure.

nachdem man das Jod mit einer Auflösung jenes Salzes in Wasser oder in Holzgeist zusammenbringt. Im ersteren Falle bildet sich, nach Desains, die Verbindung $C_2H_3O \cdot C_2S_4O$, im zweiten Falle unter gleichzeitigem Freiwerden von Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff-Methyloxyd (s. d. Bd. IV, S. 537). Str.

Methyloxydtraubensäure — Methylen-traubensäure, zweifach traubensaures Methyloxyd. — Von Guérin-Varry¹⁾ dargestellt.

Formel der krystallisirten Säure: $HO \cdot C_4H_2O_5 + C_2H_3O \cdot C_4H_2O_5 + aq.$

Sie wird auf gleiche Weise wie die Methyloxydweinsäure aus Traubensäure und Holzgeist erhalten, und krystallisirt in geraden rechtwinkligen Prismen, die auf den Längskanten abgestumpft sind und in Rhomboidal-Prismen übergehen. Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser mehr als die Methyloxydweinsäure. Gegen Lösungsmittel, gegen Zink und Eisen, und beim Erhitzen verhalten sich beide Säuren ganz ähnlich; die wässerige Lösung der Methyloxydtraubensäure wird aber weniger leicht beim Kochen zersetzt, als die Methyloxydweinsäure, und ebenfalls zeigen sich Verschiedenheiten im Verhalten gegen Strontian- und Kalkwasser, so wie gegen Natron und essigsaures Bleioxyd. Str.

Methyloxydtraubensaure Salze. Nur das Baryt- und Kalksalz ist untersucht worden. Mit Strontian- und Kalkwasser giebt die Methyloxydtraubensäure Niederschläge, die sich in einem Ueberschuss der Säure nicht auflösen. Der letztere Niederschlag besteht aus nadelförmigen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirten Prismen. Kaustisches und kohlen-saures Natron lassen sich mit der Säure in jedem Verhältniss ohne Trübung vermischen. Gegen Kali und ebenfalls gegen Barytwasser und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich ganz so wie die Methyloxydweinsäure. Der mit neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd entstehende Niederschlag ist amorph.

Methyloxydtraubensaure Baryterde: $BaO \cdot C_4H_2O_5 + C_2H_3O \cdot C_4H_2O_5 + 4aq.$, wird erhalten wie das methyloxydweinsäure Salz. Sie krystallisirt in Prismen, deren einer Seitenwinkel 119° beträgt, und deren Längsflächen gegen die Basis mit Winkeln von 87° und 113° geneigt sind. An der Luft verliert die Verbindung 3 At. Krystallwasser, während das vierte Atom erst im trockenen luftleeren Raume entweicht. Das Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Holzgeist und beim Erhitzen ist nicht verschieden von dem des methyloxydweinsäuren Baryts.

Methyloxydtraubensaures Kali: $KO \cdot C_4H_2O_5 + C_2H_3O \cdot C_4H_2O_5 + aq.$, wird dargestellt wie das methyloxydweinsäure Salz und verhält sich gegen Wasser, Holzgeist und Alkohol diesem ganz ähnlich. Es krystallisirt in geraden, gut ausgebildeten Prismen, welche ihr Krystallwasser im luftleeren Raume verlieren. Str.

Methyloxydweinsäure — Methylenweinsäure, Weinmethylen-säure, zweifach weinsaures oder zweifach

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., T. LXII, p. 55. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. IX, S. 381.

tartrylsaures Methyloxyd. — In Verbindung mit Baryt wurde sie zuerst von Dumas und Peligot¹⁾ erhalten; Guérin Varry²⁾ stellte sie im basenfreien Zustande dar.

Formel der krystallisirten Säure: $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$.

Man erhält sie am besten, indem man Weinsäure in einem gleichen Gewicht siedendem Holzgeist auflöst, und die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft. Sollte der Rückstand noch freie Weinsäure enthalten, was leicht durch sein Verhalten gegen Kali erkannt wird, so wird der übergegangene Holzgeist in die Retorte zurückgeschüttet und die Erhitzung im Wasserbade fortgesetzt. Um überschüssigen Holzgeist vollständig zu entfernen, löst man den Rückstand noch einmal in seinem halben Gewicht Wasser, und überlässt die zur Syrupsdicke abgedampfte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei die Methyloxydweinsäure in farblosen Prismen mit geraden Endflächen anschießt.

Im krystallisirten Zustande zieht sie kaum Feuchtigkeit aus der Luft an, in kaltem Wasser ist sie sehr leicht löslich, und in jedem Verhältniss in siedendem. Ebenfalls wird sie von Holzgeist und Weingeist, aber wenig von Aether gelöst. Zink und Eisen löst sie unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Wird die wässrige Lösung der reinen Säure gekocht, so zerfällt sie in Holzgeist und Weinsäure. In höherer Temperatur schmilzt sie, und giebt dann Wasser, Holzgeist, essigsäures Methyloxyd und eine sehr schwere, nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

Str.

Methyloxydweinsäure Salze sind noch wenig untersucht worden. Mit Baryt-, Kalk- und Strontianwasser giebt die Methyloxydweinsäure Niederschläge, die sich in einem geringen Ueberschuss der Säure auflösen. In den schwefelsauren Salzen der Alkalien erzeugt sie keine Fällung; wird aber eine Kalilösung mit etwas überschüssiger Säure versetzt, so entsteht ein weißer milchiger (nicht körnig - krystallinischer) Niederschlag. Aetznatron giebt unter denselben Umständen einen körnigen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag. Beim Vermischen von essigsäurem Bleioxyd mit Methyloxydweinsäure scheidet sich eine flockige Verbindung ab, die durch einem Ueberschuss der Säure krystallinisch wird. Mit salpetersäurem Silberoxyd entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich nicht in überschüssiger Säure, aber etwas in Wasser auflöst.

Methyloxydweinsäure Baryterde: $\text{BaO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, wurde von Dumas und Peligot als gallertförmiger Niederschlag, der bald zu einem weißen Pulver zusammensank, erhalten, als sie Lösungen von Baryt und von Weinsäure in Holzgeist mit einander vermischten. Nach Guérin-Varry schießt diese Verbindung in großen glänzenden Prismen an, wenn Barytwasser mit etwas überschüssiger Methyloxydweinsäure vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Wird die Lösung im Wasserbade eingedampft, so erhält man gewöhnlich nur eine syrpförmige Masse. In wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95 Proc. ist der methyloxyd-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXI, p. 198. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 62. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXII, p. 55. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. IX, S. 376.

weinsaure Baryt unlöslich, in Wasser löst er sich dagegen leicht auf, und die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Holzgeist. Wird das krystallisirte Salz auf etwa 150—160° erhitzt, so geht eine syrupartige Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch über, die aus Wasser, Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und einer krystallisirbaren Substanz besteht, die beim Verdunsten daraus anschießt.

Methyloxydweinsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, entsteht durch Neutralisation von Methyloxydweinsäure mit Kali; in fester Form erhält man es aber, nach Guérin-Varry, am sichersten durch doppelte Zersetzung von methyloxydweinsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali, wobei ein geringer Ueberschuss des letzteren Salzes zweckmäßig ist. Die filtrirte Lösung wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit schwachem Alkohol ausgezogen, der das Salz beim freiwilligen Verdunsten in weissen rechteckigen Prismen absetzt. Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und Alkohol von 95°. Beim Sieden der wässerigen Lösung bildet sich zweifach weinsaures Kali und Holzgeist. Str.

Methyloxyd-sulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-Methyloxyd. s. d. unter Kohlensulfidsalze.

Methylphosphor s. Methyl.

Methylrhodanür s. Methylsulfocyanür.

Methylschwefelwasserstoffsäure. s. Methylsulfhydrat.

Methylsulfhydrat — Methylmercaptan, Methylene-Mercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, Methylschwefelwasserstoffsäure. — Von Dumas und Peligot¹⁾ entdeckt, von Gregory²⁾ näher beschrieben.

Formel: $\text{C}_2\text{H}_3\text{S} \cdot \text{HS}$.

Dumas und Peligot erhielten diese Verbindung durch Zusammenbringen von Kaliumsulfhydrat mit neutralem schwefelsaurem Methyloxyd ($\text{KS} \cdot \text{HS} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3 = \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{S} \cdot \text{HS}$). Nach Gregory destillirt man gleiche Theile einer concentrirten Auflösung von methyloxydschwefelsaurem Kalk und Kaliumsulfhydrat, beide von etwa 1,25 specif. Gew., im Wasserbade, schüttelt das übergehende Methylsulfhydrat zur Entfernung des anhängenden Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Kalilauge, und entwässert die abgehobene Verbindung durch Rectification über Chlorcalcium.

Es ist leichter als Wasser, siedet bei 20°, erzeugt wie das Aethylsulfhydrat mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag und bildet mit Quecksilberoxyd eine weisse Verbindung, Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber, welche aus der heiss gesättigten weingeistigen Lösung in weissen glänzenden, bei 100° nicht schmelzbaren Blättern anschießt. Str.

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 37. Annal. d. Pharm., Bd. XV, S. 26. — ²⁾ Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 239.

Methylsulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-
Methyl, s. d. unter Kohlensulfidsalze.

Methylsulfocyanür — Schwefelcyanmethyl, Methylrhodanür. — Von Cahours¹⁾ entdeckt und analysirt.

Formel: $C_2H_3 \cdot C_2NS_2$.

Es wird erhalten, wenn gleiche Theile Kaliumsulfocyanür und methyloxydschwefelsaures Kali in concentrirten Lösungen vermischt und destillirt werden. Da das Gemisch, ähnlich wie der Holzgeist, unter heftigem Stossen siedet, so muss die Destillation in einer hohen Retorte, die mindestens die zehnfache Menge Flüssigkeit fassen kann, vorgenommen werden. Es geht mit den Wasserdämpfen als gelbes schweres ölartiges Liquidum über, welches über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt wird.

Das reine Methylsulfocyanür ist farblos, riecht betäubend lauchähnlich, löst sich wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es siedet zwischen 132° und 133° , hat bei $+16^{\circ}$ 1,115 specif. Gew.; die Dampfdichte beträgt nach Versuchen 2,549 — 2,570.

Von Kali wird es in der Kälte kaum angegriffen; mit einer weingeistigen Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen in Methylbisulfuret, Ammoniak, kohlenensaures Kali und Cyankalium.

Mit Ammoniak verwandelt es sich rasch in einen braunen huminartigen Körper und in eine geringe Menge einer weissen krystallinischen Substanz.

Wird es mit einer Auflösung von Kaliumbisulfuret in Alkohol zusammengebracht, so entsteht Kaliumsulfocyanür und Methylbisulfuret ($C_2H_3 \cdot C_2NS_2 + KS_2 = K \cdot C_2NS_2 + C_2H_3S_2$).

Chlorgas wirkt bei Tageslicht langsam darauf ein, nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Chlorcyan ab.

Salpetersäure von mittlerer Stärke zersetzt das Methylsulfocyan nicht, es löst sich beim Erwärmen darin auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Wird dagegen eine stärkere Salpetersäure angewandt, so entsteht, nach Muspratt²⁾, Methyldithionsäure (s. d.).

Str.

Methylsulfurete. Das Methyl bildet mit Schwefel drei Verbindungen, Methylsulfuret, Methylbisulfuret und Methyltrisulfuret, sämmtlich ölartige Flüssigkeiten, die sich durch einen höchst widerwärtigen Knoblauchgeruch auszeichnen. Das

Methylsulfuret (Methylsulfür, Schwefelmethyl), wurde zuerst von Regnault³⁾ dargestellt. Formel: C_2H_3S .

Es wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von einfach Schwefelkalium in Holzgeist Methylchlorür bis zur Sättigung einleitet, dann die Retorte, unter fortwährendem Zuleiten des Gases, gelinde erwärmt, und die Vorlage mit Eis oder Schnee abkühlt. Das Destillat ist eine Auflösung von Methylsulfuret in Holzgeist, aus welcher es durch Zu-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII, p. 261. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 95. — ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXV, S. 251. —

³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., T. LXXI, p. 353. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIV, S. 26 u. 36.

satz von Wasser abgeschieden wird. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium wird es rein erhalten.

Es bildet eine farblose, sehr bewegliche, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. bei $+ 21^{\circ}$ C.; es siedet bei 41° und das specif. Gew. des Gases beträgt nach Versuchen 2,115.

Das Methylsulfuret kann sich mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff vereinigen; es entstehen dadurch das Methylsulfhydrat ($C_2H_3S.HS$) und das Methylsulfcarbonat ($C_2H_3S.CS_2$), zu deren Bildung es jedoch nöthig zu seyn scheint, dass die Bestandtheile im Entstehungsmoment mit einander in Berührung kommen.

Leitet man einen Strom von trockenem Chlorgas in gut abgekühltes Methylsulfuret, so bildet sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäßes eine gelbe öartige Flüssigkeit, die immer mehr zunimmt, bis endlich das farblose Methylsulfuret gänzlich verschwunden ist. In dieser Verbindung scheint 1 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt zu seyn; sie ist wenig stabil und kann nicht ohne Veränderung destillirt werden. Chlorgas wirkt im zerstreuten Licht noch lebhaft darauf ein, und es entsteht ein intermediäres, nicht näher untersuchtes Product, welches durch weitere Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht in die Verbindung C_2Cl_3S , (*Sulfure de methyle perchloruré*), übergeführt wird. Dieser öartige Körper ist unverändert destillirbar, hat aber einen so unerträglich stinkenden Geruch, dass Regnault sich nicht zu einer genaueren Untersuchung entschliessen konnte.

Methylbisulfuret (zweifach Schwefelmethyl) wurde von Cahours¹⁾ entdeckt. Formel: $C_2H_3S_2$.

Man erhält es durch Destillation der vermischten concentrirten Lösungen von zweifach Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kalk. Das öartige Destillat wird von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet, und für sich destillirt, wobei nur der Theil aufgefangen wird, welcher zwischen 116° — 118° übergeht.

Es bildet ein klares, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von unerträglichem Lauchgeruch, siedet zwischen 116° — 118° , hat 1,046 specif. Gew. bei $+ 18^{\circ}$; das specif. Gew. des Gases beträgt 3,287. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure. Starke Kalilauge wirkt nicht zersetzend darauf ein, auch von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgenommen, erleidet aber beim Erwärmen eine Zersetzung.

Durch Einwirkung von Chlor bildet sich zuerst eine ambrafarbene Masse, die in rhombischen, stark glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten werden kann; durch mehr Chlor werden diese Krystalle zersetzt, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die später rubinroth wird, und als Endproduct erhält man Chlorschwefel (S_2Cl) und gechlortes Methylsulfuret (C_2Cl_3S). Brom veranlasst eine ganz ähnliche Zersetzung.

Stark verdünnte Salpetersäure greift das Methylbisulfuret nicht merk-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII, p. 257. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 92.

Methylunterschwefelsäure. — Mikrokosmisches Salz. 275

lich an; wird eine Säure von mittlerer Stärke angewandt, so entsteht außer Schwefelsäure Methylthionsäure (Musspratt¹⁾).

Methyltrisulfuret (dreifach Schwefelmethyl) ist ebenfalls von Cahours²⁾ dargestellt worden. Formel. $C_2H_3S_3$.

Es wird erhalten, wenn man concentrirte Auflösungen von fünffach Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kalk der Destillation unterwirft. Dabei geht zuerst Methylbisulfuret über, später, wenn der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist, erscheint das Methyltrisulfuret als schweres, etwas gelblich gefärbtes Oel, welches sich in seinen Eigenschaften wenig vom Methylbisulfuret unterscheidet. Str.

Methylunterschwefelsäure s. Methylthionsäure.

Methylwasserstoff s. Grubengas.

Methylzink s. Methyl.

Metoenanthol s. Oenanthol.

Metoleinsäure s. Hydroleinsäure und Olein.

Metoluidin s. Toluidin.

Miargyrit (von *μείον*, weniger, und *ἄργυρος*, Silber, weil dieses Mineral weniger Silber enthält als das ihm in chemischer Beziehung verwandte Rothgültigerz), auch hemiprismatische Rubinblende genannt. G. Rose fand dies auf der Grube Neue Hoffnung Gottes zu Bräunsdorf bei Freiberg vorkommende Mineral zusammengesetzt aus 21,95 Schwefel, 39,14 Antimon, 36,40 Silber, 1,06 Kupfer, 0,62 Eisen (99,17), woraus er die einfache Formel $AgS \cdot SbS_3$ abgeleitet hat, welche 21,35 Schwefel, 42,79 Antimon und 35,86 Silber erfordert. Krystallform monoklinoëdrisch. Metall- bis demantglänzend; eisenschwarz bis licht stahlgrau; von dunkel kirschrothem Strich. Specif. Gew. = 5,2—5,4. Verhält sich gegen Säuren wie Rothgültigerz. Th. S.

Michaelit s. Opal.

Middletonit s. Harze, fossile. Bd. III, S. 827.

Mikrokosmisches Salz, *Sal microcosmicum*, *Sal nativum urinae*, *Sal fusibile urinae*, Phosphorsalz, phosphorsaures Natronammoniak.

Formel: $(NaO, NH_3O, HO) PO_5 + 8 aq$.

Dieses Salz kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Entweder: man theilt eine beliebige Menge rohe Phosphorsäure, aus Knochen dargestellt, in zwei gleiche Theile und neutralisirt den einen mit kohlensaurem Natron, den andern mit kohlensaurem Ammoniak oder

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXV, S. 261 und Bd. LXXVI, S. 289.
— ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 94.

Aetzammoniak und lässt die zusammengegoßenen Flüssigkeiten krystallisiren. Oder: man schmilzt 6 Thle. krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Thln. Wasser, löst 1 Thl. Salmiak darin auf und lässt die warm durchgeseihte Flüssigkeit krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt hierbei Chlornatrium; das Salz wird daher nach dieser Methode leicht etwas chlorhaltig.

Aus dem Urin erhält man es direct, wenn derselbe durch Stehen ammoniakalisch geworden ist und dann abgedampft wird. Es muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das mikrokosmische Salz krystallisirt in schönen, wasserhellen, schief rhombischen Tafeln, welche in 6 Thln. kaltem und im gleichen Theile kochendem Wasser löslich sind. Es schmeckt stechend kühlend salzig, etwas ammoniakalisch. An der Luft verwittert es ein wenig und verliert zugleich etwas Ammoniak. In der Hitze schmilzt es, stößt Ammoniak aus und hinterlässt endlich eine Glasperle von zweifach phosphorsurem Natron, die nach dem Erkalten noch klar bleibt. Hierauf beruht seine Anwendung zu Löthrohrproben. Wp.

Mikrolith nannte Shepard ein im Albit-Granit von Chesterfield (Massachusetts) mit grünem und rothem Turmalin vorkommendes Mineral, welches, nach ihm, besteht aus: 75,70 Tantalsäure, 14,84 Kalkerde, 7,42 Wolframsäure, Yttererde und Uranoxydul, und 2,04 Wasser (100,00). Auch Hayes zerlegte es und fand: 79,60 Tantalsäure, 10,87 Kalkerde, 0,99 Eisenoxyd, 2,21 Uranoxyd und Manganoxyd, 1,60 Blei und 0,70 Zinn (95,97). Teschemacher¹⁾ hat zu zeigen gesucht, dass der Mikrolith identisch mit Pyrochlor sey, dessen Krystallform er besitzt. Th. S.

Milch. Man bezeichnet mit diesem Worte das Secret der Brustdrüsen weiblicher Säugethiere, eine Flüssigkeit von weißer oder gelblicher, häufig auch bläulicher Farbe und von süßlichem Geschmack. Das specifische Gewicht derselben schwankt, nach Scherer, zwischen 1,018 und 1,045; auf Pflanzenfarben reagirt sie alkalisch.

Die Milch lässt bei mikroskopischer Untersuchung zahlreiche runde Kügelchen erkennen, welche in einer klaren Flüssigkeit suspendirt sind und die Ursache der Undurchsichtigkeit sowie der weißen Farbe derselben ausmachen. Der Durchmesser dieser Milchkügelchen misst $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{500}$ ''' , selten findet man grössere von $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{150}$ ''' . Nach aufsen sind die Milchkügelchen durch eine Hüllenmembran begränzt, welche den aus Butterfett bestehenden Inhalt einschließt. Die Gegenwart einer solchen Hülle kann man dadurch nachweisen, dass man die Milch unter dem Mikroskop mit verdünnter Essigsäure versetzt; die Kügelchen bekommen alsdann Ausbuchtungen, es treten kleine Fetttropfchen aus, welche nun, ihrer Hülle beraubt, mit anderen zu grösseren Tropfen zusammenfliessen. Auch in der eingetrockneten Milch kann man, wenn man durch Aether das Fett extrahirt hat, unter dem Mikroskope die Bruchstücke der den Milchkügelchen zukommenden Hüllen erkennen (Mitscherlich). Ausser den eben erwähnten Gebilden enthält die normale Milch keine Formbestandtheile, nur diejenige Milch, welche gleich nach der Geburt abgesondert wird, da

¹⁾ Berz. Jahresh. Bd. XXV, S. 376.

sog. Colostrum, enthält außerdem noch grössere unregelmässige Conglomerate von Fetttröpfchen, welche man die Colostrumkörperchen, *Corps granuleux*, genannt hat. Sie messen $\frac{1}{150}$ bis $\frac{1}{50}$ ja $\frac{1}{40}$ ''' . Meistens verschwinden diese Gebilde gegen den vierten Tag nach der Geburt, kehren jedoch wieder, wenn das Individuum von einer acuten Krankheit befallen wird.

Unter pathologischen Verhältnissen werden hie und da Gebilde in der Milch beobachtet, welche dieser Flüssigkeit sonst fremd sind, wie Blutkörperchen, Eiterkörperchen, Faserstoffgerinnsel etc. Die Veranlassung dazu giebt in der Regel eine Krankheit, Verletzung oder Entzündung der Brustdrüse.

In der Milch der Kühe hat man ausnahmsweise auch Infusorien und andere Pflanzenformen gesehen. J. Fuchs fand in der Milch, welche beim Stehen eine blaue Farbe annahm, ein Infusorium, *Vibrio cyanogenus*, Bailleul dagegen eine Byssusart.

Lässt man frisch gelassene Milch einige Zeit ruhig stehen, so bedeckt sich die Oberfläche mit einer dicklichen, gelben, fettreichen Schicht, dem Rahm, während die unteren Partien eine bläuliche durchscheinende Farbe annehmen und fettarm werden. Beim längeren Stehen wird die alkalische Reaction allmählig neutral und endlich sauer, beim Aufkochen gerinnt sie nun und scheidet eine leicht getrübbte opalisirende Flüssigkeit, das Milchserum oder die Molken aus. Das Sauerwerden der Milch beruht auf Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure unter dem Einfluss der sich umsetzenden stickstoffhaltigen Bestandtheile dieser Flüssigkeit. Bei warmer Lufttemperatur und grosser elektrischer Spannung der Atmosphäre tritt diese Umwandlung frühzeitig ein, kühle Temperatur und wiederholtes Aufkochen verzögert dieselbe.

Die Milch kann in sehr kurzer Frist zur Gerinnung gebracht werden durch Zusatz von Kälberlab. Auf welche Weise das letztere wirkt, ist unbekannt. Die Annahme, dass die Labsubstanz die Metamorphose des Milchzuckers in Milchsäure durch Fermentwirkung beschleunige, ist unhaltbar geworden, seit Selmi¹⁾ nachwies, dass auch alkalisch reagirende Milch unter dem Einfluss des Labs bei einer Temperatur von 50 bis 60° coagulire. Die Ursache dieser Gerinnung ist noch unbekannt.

Die näheren Bestandtheile der Milch sind theils organischer, theils dagegen anorganischer Art. Zu den ersteren gehören der Käsestoff, das Casein und die extractiven Materien, sodann ternäre Verbindungen, Milchzucker und Butter. Milchsäure, welche man als normalen Bestandtheil der Milch aufgeführt hat, enthält die unveränderte Milch nicht, sie bildet sich nur durch Zersetzung des Milchzuckers (Liebig). Als anorganische Bestandtheile enthält die Milch phosphorsaure Kalk- und Talkerde, phosphorsaures Eisenoxyd, Chlorkalium, Chlornatrium und Natron.

1) Der Käsestoff, das Casein (vergl. Blutbilder, Supp.) findet sich in der Milch grösserentheils aufgelöst, ein anderer nicht unbedeutender Theil ist darin ungelöst enthalten, indem er die Hülle der Milchkügelchen ausmacht. Die Quantität des Caseins wechselt in hohem Grade je nach der Thiergattung, welche die Milch lieferte, und

¹⁾ Journ. de Pharm. T. IX p. 265.

den Nahrungsmitteln, mit welchen das Individuum genährt wurde. Die Frauenmilch enthält nach Simon durchschnittlich 3,5 Proc., Haidlen fand 3,1 und 2,7 Proc., Clemm 3,37 Proc. Casein. In der Kuhmilch fand Playfair durchschnittlich 4,16 Proc., Boussingault 3,0 — 3,4 Proc.; in der Hundemilch Simon 14,6 Proc.; Dumas 9,73 bis 13,6 Proc.; in der Eselsmilch Peligot 1,95 Proc.; Stiptr. Luiscius und Bondt 2,3 Proc.; in der Stutenmilch 16,2 Proc., in der Ziegenmilch Payen 4,52 Proc., Clemm 6,03; in der Schafmilch 15,3; Schlossberger endlich gewann aus der Milch eines Ziegenbocks 9,66 Proc.

Stickstoffreiche Nutrimente vermehren nach der Erfahrung von Dumas und Bensch die Quantität des Caseins in der Milch.

2) Der Milchzucker macht einen constanten Bestandtheil der Milch aller Säugethiere aus, auch derer, welche von rein animalischer Kost leben. Bensch¹⁾ wies dies, den Angaben von Dumas entgegen, durch Versuche mit Hündinnen, welche nur Fleischkost erhielten, auf das Bestimmteste nach. Durch vegetabilische Nahrung wird indess der Milchzuckergehalt in der Carnivorenmilch erheblich vermehrt.

Die Frauenmilch enthält nach Simon 3,2 bis 6,24 Proc. Milchzucker, die Kuhmilch nach Haidlen und Clemm 3,4 bis 4,3 Proc.; die Eselsmilch 4,5 Proc., die der Stuten 8,7 Proc., der Ziegen 4,4 Proc. der Schafe 4,2 Proc. Auch in der Milch eines Boocks wurde von Schlossberger Milchzucker aufgefunden.

Das Colostrum ist, nach Simon's Erfahrungen, reich an Zucker, die Menge desselben soll um so kleiner werden, je später nach der Geburt die Milch abgesondert wird.

3) Die Butter der Milch besteht aus mehreren Fettarten, welche in der Frauenmilch noch nicht genauer analysirt wurden, in der Kuhmilch dagegen von Chevreul²⁾, Bromeis und Lerch³⁾ sorgfältig untersucht sind. (Vergl. Art. Butter, Bd. 1).

Der Buttergehalt der Milch ist in hohem Grade schwankend. Die Frauenmilch enthält nach Simon 2,53 bis 3,88 Proc., nach Haidlen 3,4 bis 1,3 Proc.. Clemm fand am vierten Tage nach der Geburt 4,297 Proc., am neunten Tage 3,532 Proc., am zwölften Tage 3,345 Proc.

Die Kuhmilch ergab als Durchschnittszahl von 9 Analysen 4,90 Proc. (Playfair), Poggiale erhielt als Mittel von 10 Analysen 4,38 Proc., Simon fand 3,80 bis 5,10 Proc.; die Stutenmilch enthält nach Clemm 6,952 Proc. die Eselsmilch nach Simon 1,21 Proc., nach Peligot 1,29 Proc., die Schafmilch nach Chevallier und Henry 4,20 Proc.; die Ziegenmilch nach Payen 4,08, nach Clemm 4,251; die Hundemilch nach Simon anfangs 16,2, später 13,3 Proc, nach Dumas 7,32 bis 12,40 Proc. nach Bensch 10,75 und 10,95 Proc. L'Heritier fand bei vergleichender Untersuchung der Milch zweier, unter gleichen Verhältnissen lebenden Frauen die Milch der brünetten reicher an Butter (6,48 und 5,63 Proc.), als die der blonden (3,55 und 4,05 Proc.). Auch an Casein und Milchzucker war die Milch der Brünette reicher.

Im Colostrum der Frauen fand Simon den Fettgehalt vermehrt:

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 61 S. 221. — ²⁾ Recherch. sur les corps gras, Paris 1822. — ³⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 42 S. 46 u. Bd. 49 S. 212.

5,00 Proc., ebenso in dem der Eselin: 5,0 und der Ziege 5,2 Proc., in dem der Kuh dagegen war er vermindert: 2,6 Proc. (Simon und Boussingault).

Peligo^t und Reiset¹⁾ machten die Erfahrung, dass die zuletzt aus den Milchdrüsen beim Melken oder Saugen gewonnene Milch reicher an Butter sey, als die zuerst ausfließende. Aus dem Aufsteigen des Fetts in die höheren Theile der Milchgänge, wie bei der Rahmbildung, lässt sich diese Erscheinung nicht erklären, weil sie bei Frauen in derselben Weise beobachtet wird, wie bei Kühen.

Der Fettgehalt der Milch ist wenigstens zum Theil abhängig von der Beschaffenheit der Nahrung. Boussingault²⁾ stellte Versuche mit zwei Kühen an, welche folgende Resultate lieferten: nach Fütterung mit Runkelrüben enthielt die Milch der einen Kuh 4,56 Proc., die der anderen 3,42 Proc. Fett; nach der Fütterung mit Grummet 3,92 und 4,39 Proc., nach der mit Kartoffeln 3,97 und 4,63 Proc. Payen und Gasparin fanden in der Kuhmilch bei gewöhnlicher Fütterung 3,53 Proc., bei der mit Sesamklee 4,87 Proc. Butter.

4) Extractivstoffe. Sie sind ihrer Natur nach ungenügend gekannt; über die Mengenverhältnisse, in welcher sie in der Milch vorkommen, besitzen wir keine genauere Angabe.

5) Die anorganischen Bestandtheile der Milch sind theils in Wasser löslich, theils dagegen nicht. Nach Haidlen enthalten 100 Theile Kuhmilch:

in Wasser lösliche Salze	0,210
„ „ unlösliche	0,280
im Ganzen 0,490	

Dieselben bestanden bei zwei verschiedenen Kühen aus:

	I.	II.
Natron	0,042	0,045
Chlorkalium	0,144	0,183
Chlornatrium	0,024	0,034
Phosphors. Kalk	0,231	0,344
„ Magnesia	0,042	0,064
„ Eisenoxyd	0,007	0,097

Die unlöslichen Salze gehören größtentheils dem Casein an; schwefelsaure Verbindungen enthält die Milch nicht; in der Asche findet man sie, indem sie bei der Verbrennung aus dem Schwefel des Käsestoffes sich bilden.

Nach einer Analyse von Weber, welche nach Rose's Methode ausgeführt wurde, enthält die Asche der Kuhmilch 14,18 Proc. Chlorkalium, 4,74 Proc. Chlornatrium, 23,46 Proc. Kali und 6,96 Proc. Natron an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden. Die Milch ist also ärmer an Natronverbindungen und Alkalichloriden als das Blut, enthält dagegen weit mehr Kali als dieses; die Milch ist überdies reicher an Phosphorsäure und an Erden.

Die Frauenmilch enthält 0,16 bis 0,25 Proc. Salze, die Hundemilch 1,2 bis 1,5 Proc. Außer den erwähnten Bestandtheilen lässt sich in der frischen Milch noch freie Kohlensäure nachweisen (Leh-

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. 25 p. 82. — ²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. 12 p. 153.

mann). Unter krankhaften Verhältnissen kommen in der Milch Stoffe vor, welche derselben im Normalzustande fremd sind. Am häufigsten findet man auf diese Weise Eiweiß, das bei Entzündung oder Eiterung der Brustdrüse regelmäßig sich einzustellen pflegt.

Hämatin und Faserstoff lässt sich bei Blutungen der Brustdrüsen immer nachweisen. Harnstoff fand Rees¹⁾ in der Milch, welche von einer an Bright'scher Krankheit leidenden Frau secernirt wurde.

Von fremdartigen in das Blut gelangenden Substanzen gehen viele in die Milch über und lassen sich hier nachweisen.

Auf Anwendung von Jodkalium konnten Peligot und Herberger Jodverbindungen in der Milch erkennen. Manche Farb- und Riechstoffe erscheinen, wenn sie eingenommen werden, in der Milch wieder. Opium, Quecksilber und andere Medicamente, von der Mutter genommen, äußern ihre Wirkung auch auf den Säugling. Stringente chemische Nachweise ihres Ueberganges in die Milch fehlen indess noch und bilden ein interessantes Object weiterer Forschung.

Wir stellen schliesslich die Eigenschaften der verschiedenen Milcharten in kurzer Uebersicht zusammen.

Die Frauenmilch ist von bläulich weißer Farbe, stark alkalischer Reaction und von süßerem Geschmack als die Kuhmilch. Sie wird weniger leicht sauer als diese. Ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 1030 und 1034. Sie enthält 11 bis 13 Proc. fester Bestandtheile mit durchschnittlich 3,5 Proc. Casein und 4 bis 6 Proc. Milchzucker. Der Käsestoff derselben wird weniger leicht durch Lab gefällt und gerinnt weniger fest als der der Kuhmilch, scheint daher leichter verdaulich zu seyn als dieser.

Die Kuhmilch hat eine rein weiße oder gelblich weiße Farbe; ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 1026 und 1035; sie enthält im Mittel 14 Proc. fester Bestandtheile und ist reicher an Casein, Butter und Salzen, aber ärmer an Milchzucker als die Frauenmilch.

Die Eselsmilch ist von weißer Farbe und süßer als die Kuhmilch; ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 1023 und 1035. Sie ist viel ärmer an Käsestoff und Butter als Kuhmilch, dagegen weit reicher an Milchzucker; durchschnittlich enthält sie nur 1,7 Proc. Casein.

Die Ziegenmilch zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch und fad süßen Geschmack aus; ihr spezifisches Gewicht liegt nahe bei 1036. Sie ist ärmer an Casein als die Kuhmilch, aber weit reicher an Milchzucker; der Buttergehalt ist nahezu derselbe, meistens um ein Geringes größer.

Die Schafmilch ist von angenehmem Geruch und Geschmack; ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 1035 und 1041. Sie enthält weniger Casein und Butter, aber mehr Milchzucker als die Kuhmilch. Sie wurde noch wenig untersucht.

Die Stutenmilch hat ein spezifisches Gewicht von 1034 bis 1045; ihr fester Rückstand beträgt gegen 16,2 Proc. Sie ist arm an Casein, dagegen sehr reich an Fett und Milchsäure.

Die Hundmilch ist bei vegetabilischer Nahrung dieser Thiere von neutraler oder schwach alkalischer Reaction, bei animalischer dagegen sauer. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1033 bis 1036. Nach Fleischkost enthält die Hundmilch 22,48 bis 27,46 Proc. feste Bestand-

¹⁾ Guy's Hosp. reports, 1843.

theile mit 8 bis 11 Proc. Casein und 6,84 bis 10,95 Proc. Butter. Von Milchzucker nur Spuren. Bei vegetabilischer Diät nimmt die Menge der Butter und des Milchzuckers zu. Bensch beobachtete, dass beim Abdampfen sich der Milchzucker in Krümelzucker umwandelte und dass der feste Rückstand viel Sauerstoff aus der Luft anziehe. Die Asche war sehr reich (93 Proc.) an unlöslichen Salzen.

Die Milch, welche in den ersten Tagen nach der Geburt gelassen wird, das Colostrum, ist eine gelbliche Flüssigkeit von schleimiger Consistenz und stark alkalischer Reaction, welche jedoch leicht in die saure übergeht. Sie ist reicher an festen Bestandtheilen, als die gewöhnliche Milch, enthält 2 bis 3mal soviel Salze und bei Frauen, nach Simon, mehr Milchzucker, bei Thieren (Kühen, Eseln, Ziegen) mehr Casein, als die spätere Milch. Der Fettgehalt ist durch die Gegenwart der Colostrumkörperchen gesteigert.

Der Einfluss der Nahrung und des übrigen diätetischen Verhaltens, der Ruhe, Bewegung, etc. auf die Zusammensetzung der Milch ist noch nicht genügend erforscht worden. Die bisherigen Resultate widersprechen sich zum Theil und bedürfen der weitem Constatirung.

Im Allgemeinen macht vegetabilische Nahrung die Milch reicher an Butter und Zucker. Nach Peligot's Erfahrung war die Milch einer Eselin am reichsten an Casein nach der Fütterung mit Runkelrüben, am reichsten an Butter nach der Fütterung mit Hafer und Luzerne.

Nach der Fütterung mit Kartoffeln fand Boussingault die Milch der Kühe reicher an Casein, als bei irgend einem andern Futter. Nach Playfair's Untersuchungen wird während der Nacht und bei Stallfütterung die Milch butterreicher als auf der Weide, wo die Thiere sich bewegen. Reiset's Erfahrungen stimmen hiermit nicht überein.

Bei der Analyse der Milch ist das Verfahren von Haidlen, die Milch mit bestimmten Mengen von schwefelsaurer Kalkerde zu versetzen, von grossem Vortheil. Das Abdampfen und Eintrocknen gelingt dann vollständiger, der Käsestoff wird in allen Menstruis unlöslich und kann genauer bestimmt werden, als bei irgend einer andern Methode.

F.

Milchglas s. Beinglas u. Glas.

Milchmesser s. Galactometer.

Milchquarz s. Quarz.

Milchsäure²⁾ (*acide lactique*). Formel: $\text{HO.C}_6\text{H}_5\text{O}_5$.

Diese höchst wichtige Säure wurde von Scheele in der sauren Milch entdeckt; Braconnot fand sie in der sauren Gerberlohe, und

²⁾ Literatur. — Berzelius, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. I, S. 1. Bensch, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 174. Bull, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIX, S. 145. Engelhardt, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXX, S. 241, und Bd. LXXV, S. 359 u. 367; Engelhardt u. Maddrell, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIII, S. 83. Fremy u. Boutron-Chalard, Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. II, pag. 257. J. Gay-Lussac u. Pelouze, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. VII, S. 40. Lepage, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LII, S. 309. Liebig, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXIII, S. 113, u. Bd. LXII, S. 326. Pelouze, Journ. de Pharm., T. VII, p. 1. Städeler, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIX, S. 333. Strecker, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 216, u. Bd. LXXV, S. 29. Wöhler, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLVIII, S. 149.

nannte sie, weil er sie irrthümlich für eine neue Säure hielt, *acide nancéique*, bis Gmelin ihre Identität mit der schon früher bekannten Milchsäure nachwies. Liebig fand sie im Sauerkraut und Fremy und Boutron-Chalard zeigten endlich, dass sie aus allen Zuckerarten, Gummi, Stärkemehl u. s. w. durch einen Gährungsprocess entsteht, wodurch ihr häufig beobachtetes Vorkommen in gegohrenen Säften auf eine gemeinschaftliche Quelle zurückgeführt wurde. Sie bildet sich ferner bei der Fäulniss des Emulsins (Bull), vielleicht auch bei der Fäulniss der Blutbilder. Der saure Magensaft enthält gleichfalls Milchsäure. Die Milchsäure ist indessen kein Bestandtheil der frischen Milch (Haidlen), noch des normalen Harns (Liebig), wie man früher häufig annahm, kommt aber in manchen pathologischen Zuständen im Harn vor (Lehmann). Strecker stellte die Milchsäure künstlich dar, indem er Alanin (s. S. 295) durch salpetrige Säure zersetzte. In der sauren Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen der Muskeln mit Wasser erhält, ist eine Säure enthalten, welche Berzelius für Milchsäure hielt und von welcher Liebig zeigte, dass sie in ihrer Zusammensetzung mit der Milchsäure identisch sey, und in ihren Eigenschaften mit derselben sehr nahe übereinstimme. Engelhardt fand später, dass die Salze dieser in der Fleischflüssigkeit enthaltenen Säure in ihrem Krystallwassergehalt und in ihrer Löslichkeit von den Salzen der gewöhnlichen Milchsäure verschieden seyen, weshalb er die durch Gährung entstehende Säure durch die Bezeichnung *b* Milchsäure, von der in der Fleischflüssigkeit enthaltenen *a* Milchsäure unterschied. Heintz gab letzterer Säure den Namen *Paramilchsäure*, wodurch wir im Folgenden diese Säure von der gewöhnlichen Milchsäure unterscheiden werden. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine dieser Modificationen in die andere zu verwandeln.

Die Milchsäure lässt sich am besten und in grosser Menge aus Zucker gewinnen. Bensch hat hierzu folgende gute Vorschrift gegeben. 6 Pfund Rohrzucker und $\frac{1}{2}$ Unze Weinsäure werden in 26 Pfund siedendem Wasser gelöst, und ein paar Tage stehen gelassen, wodurch der Rohrzucker in Traubenzucker übergeht; man bringt hierauf etwa 4 Unzen alten, stinkenden Käse in 8 Pfund abgerahmter, geronnener saurer Milch vertheilt und 3 Pfund geschlemmte Kreide hinzu, lässt das Ganze an einem 30° — 35° warmen Orte stehen, und rührt täglich um. Nach 8 — 10 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk, den man in 20 Pfd. siedendem Wasser unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Unze Aetzkalk löst, durch einen Spitzbeutel filtrirt, und zur Syrupdicke abdampft; nach 4 Tagen ist der milchsaure Kalk (aus 6 Pfd. Zucker etwa 7 Pfd. Kalksalz) krystallinisch-körnig abgeschieden. Man presst ihn aus, rührt ihn 3 — 4 Mal mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts kaltem Wasser an, und presst ihn jedesmal wieder aus, löst ihn hierauf in seinem doppelten Gewicht kochendem Wasser, und setzt auf jedes Pfund ausgepressten Kalksalzes $3\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelsäure zu, die man vorher mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt hat. Die nun freie Milchsäure enthaltende Flüssigkeit wird heifs von dem schwefelsauren Kalk abfiltrirt, und mit $1\frac{3}{8}$ Unzen kohlen-saurem Zinkoxyd, auf 1 Unze verbrauchter Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde lang (nicht länger) gekocht. Nach einiger Zeit setzt sich aus der filtrirten Flüssigkeit milchsaures Zinkoxyd in krystallinischen Krusten ab, welches mit kaltem Wasser abgewaschen, und in dem $7\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht kochendem Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff

zersetzt wird. Nachdem alles Zink durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Kälte gefällt ist, filtrirt man ab und dampft die Lösung im Wasserbad ein. Man kann diese Säure noch durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung reinigen.

Um die Milchsäure aus Flüssigkeiten darzustellen, in welchen sie mit vielen anderen Stoffen gemengt ist, hat man hauptsächlich folgende zwei Methoden.

Man dampft die Flüssigkeit, welche die Milchsäure oder milchsaure Salze enthält, im Wasserbad fast zur Trockne, übergießt den Rückstand mit Alkohol von 0,82 specif. Gewicht, und versetzt die filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von Weinsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Die alkoholische Flüssigkeit wird hierauf mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, bis sich etwas Bleioxyd gelöst hat, worauf man sie filtrirt, den Alkohol verdunstet und den Rückstand mit Baryhydrat sättigt. Die Lösung von milchsaurem Baryt versetzt man mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und verdunstet zur Krystallisation, wobei milchsaures Zinkoxyd anschießt. — Die Milchsäure wird daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. (Berzelius und Mitscherlich).

Besser gelangt man zum Ziel nach folgender (zuerst von Liebig zur Darstellung der Paramilchsäure aus Fleischflüssigkeit angewendeten) Methode.

Die Milchsäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit wird im Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, und die Lösung verdunstet. Man versetzt den hierbei erhaltenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, fügt sogleich das 3—4fache Volum Alkohol zu, und vermischt die Flüssigkeit mit Aether, bis ein neuer Zusatz keine Trübung mehr bewirkt, filtrirt, destillirt Alkohol und Aether ab, und dampft im Wasserbad zur Syrupconsistenz ein. Zu diesem Syrup setzt man etwa $\frac{1}{2}$ Volum Alkohol und 5 Volume Aether, gießt die Lösung ab, und verdunstet sie; beinahe reine Milchsäure hinterbleibt, woraus man durch Sättigen mit Kalkmilch das Kalksalz, oder mit Zinkoxyd das Zinkoxydsalz darstellen kann.

Die im luftleeren Raume oder im Wasserbad möglichst concentrirte Milchsäure ist eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit, von 1,215 specif. Gew. bei 20°. Sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack, zieht aus der Luft Wasser an. Sie mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und ist sehr leicht in Aether löslich, welcher sie der wässerigen Lösung entzieht. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein kleiner Theil mit den Wasserdämpfen; sie treibt beim Erhitzen die Essigsäure aus ihren Salzen, und aus Chlorecalcium oder Chlormagnesium (aber nicht aus Chloratrium) einen Theil der Salzsäure aus. In einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, oder essigsaurer Magnesia, entstehen auf Zusatz von Milchsäure krystallinische Niederschläge. Die Milchsäure löst den gefällten dreibasich phosphorsauren Kalk leicht auf und coagulirt Albuminlösung.

Man kennt keine sichere Reaction auf Milchsäure, und ist zur Nachweisung derselben genöthigt, sie auf eine der oben angegebenen Methoden zu isoliren, an eine Basis zu binden, wozu besonders Kalk- oder Zinkoxyd sich eignet, und das Salz zu analysiren. Pelouze hat angegeben, dass aus milchsaurem Kupferoxyd durch überschüssige Kalkmilch das Kupferoxyd nicht vollständig gefällt werde, und hierauf eine

Reaction auf Milchsäure gegründet, wonach man die Säure mit Kupferoxyd verbinden soll, und bei Gegenwart von Milchsäure nach Zusatz von Kalkmilch und Filtration eine blaue gefärbte Lösung erhalte. Streckker hat jedoch gezeigt, dass diese Reaction sehr trüglich ist, insofern ein Ueberschuss von Kalkmilch auch bei Gegenwart von Milchsäure das Kupferoxyd vollständig fälle, sowie andererseits viele Ammoniaksalze und organische Stoffe, wie Zucker, Glycocoll, mit Kali gekochtes oder gefaultes Albumin, Casein oder Leim u. s. w. die Fällung des Kupferoxyds durch Kalk verhindern.

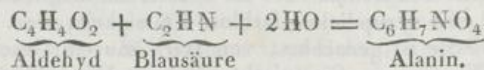
Viele Chemiker betrachten die Milchsäure als eine zweibasische Säure, und schreiben ihre Formel $2\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$.

Die Milchsäure lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Aldehyd betrachten: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{HO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$, eine Ansicht, welche durch die Zersetzungsproducte der Milchsäure und ihre Entstehung aus Alanin sehr viele Wahrscheinlichkeit besitzt.

Wir wollen diese erst kürzlich von Streckker dargestellte, zu der Milchsäure in naher Beziehung stehende Verbindung, hier beschreiben.

Alanin: $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$. Das Alanin entsteht durch Vereinigung von Aldehyd mit Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Säuren. Um es darzustellen, vermischt man die wässerigen Lösungen von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure in dem Verhältniss von 2 Thln. Aldehyd-Ammoniak auf 1 Thl. wasserfreier Blausäure, setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, destillirt in einer Retorte die Hälfte der Flüssigkeit ab, lässt den Salmiak auskrystallisiren und verdampft die Mutterlauge im Wasserbade zur Syrupsconsistenz. Aus dem hierbei bleibenden Rückstand, ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Alanin, wird letzteres mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether ausgezogen und durch Verdampfen als dicker Syrup erhalten. Der Rückstand wird mit Bleioxydhydrat und Wasser gekocht, die Lösung filtrirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Beim Verdampfen der Lösung oder auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Alanin in Krystallen ab.

Die Entstehung des Alanins wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Das Alanin krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten Prismen, oder in schiefen Säulen mit rhombischer Basis. Die Krystalle sind perlmutterglänzend, hart, und knirschen zwischen den Zähnen. Sie lösen sich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, leichter in heissem Wasser, in 500 Thln. Weingeist, sind unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt deutlich süß, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und giebt mit den gewöhnlichen Reagentien keine Niederschläge. Beim Erhitzen auf 200° sublimirt das Alanin in schneeartigen Krystallen, beim raschen Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich. Das Alanin ist isomer mit Lactamid, Sarkosin und Urethan; es ist ferner dem Glycocoll und Leucin homolog, mit denen es in seinen Verbindungsverhältnissen große Uebereinstimmung zeigt. Wie diese letzteren Stoffe vereinigt sich das Alanin sowohl mit Säuren, als auch mit Basen, ohne jedoch die Reactionen derselben auf Pflanzenfarben aufzuheben. Die Verbindungen mit Säuren bestehen aus dem Säurehydrat oder der Wasserstoffsäure,

plus Alanin, ohne Abscheidung von Wasser, in den Verbindungen mit Metalloxyden ist 1 Aeq. Wasser des Alanins durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt. Das Alanin vereinigt sich ferner mit salpetersaurem Silberoxyd. Es sind bis jetzt folgende Verbindungen beschrieben.

a) Verbindungen mit Säuren. Salpetersaures Alanin: $C_6H_7NO_4, HO.NO_5$; farblose, lange Nadeln, zerfließlich an feuchter Luft, sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Bei 100° wird es allmähig zersetzt.

Salzsaures Alanin: $2(C_6H_7NO_4).HCl$, wird beim Zusammenkommen von Alanin mit trockenem Salzsäuregas gebildet, und ist in Wasser leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Eine andere Verbindung: $C_6H_7NO_4.HCl$, wird durch Abdampfen einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure nur schwierig in Krystallen erhalten. Es ist äußerst zerfließlich, und auch in Alkohol sehr leicht löslich. Weder die wässrige noch die alkoholische Lösung dieses Salzes giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag. Beim Abdampfen der Mischung krystallisirt ein Platindoppelsalz: $2(C_6H_7NO_4).HCl + 2PtCl_2$, in feinen, gelben Nadeln. Bei 100° wird es zersetzt.

Schwefelsaures Alanin ist äußerst löslich, und hinterbleibt beim Verdunsten als syrupartige Masse, welche man mit kaltem Alkohol abwaschen kann. Es wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt.

b) Verbindungen des Alanins mit Metalloxyden. Alanin-Bleioxyd: $2(PbO.C_6H_6NO_3) + HO.PbO$, wird durch Kochen von Bleioxyd mit wässriger Alaninlösung in glasglänzenden farblosen Nadeln erhalten. Auf Zusatz von Alkohol trübt sich die wässrige Lösung und scheidet Krystallnadeln von obiger Zusammensetzung ab.

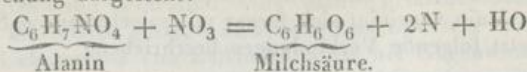
Alanin-Kupferoxyd: $CuO.C_6H_6NO_3 + HO$. Krystallisirt aus einer mit Kupferoxyd gekochten Alaninlösung in dunkelblauen Prismen oder Nadeln. In Wasser löst es sich ziemlich leicht mit tief blauer Farbe; in Alkohol ist es fast unlöslich. Bei 100° erleidet es keine Veränderung, bei 120° verliert es 1 Aeq. Wasser, und wird heller blau gefärbt.

Alanin-Silberoxyd: $AgO.C_6H_6NO_3$, durch Kochen von Alanin mit Silberoxyd dargestellt. Gelbliche Nadelchen, zu halbkugelförmigen Massen vereinigt. Es färbt sich am Licht allmähig dunkler, lässt sich aber im trockenen Zustande auf 100° ohne Veränderung erhitzen. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und die Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen.

Alaninsalpetersaures Silberoxyd, farblose, rhombische Tafeln von ziemlicher Härte, löslich in Weingeist.

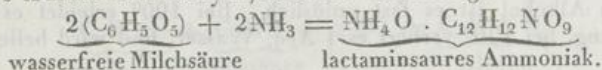
Das Alanin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert, durch Erhitzen mit Bleihyperoxyd aber in Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak verwandelt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert es, unter Entwicklung von Wasserstoff, Essigsäure und Cyankalium. Leitet man in eine wässrige Lösung von Alanin einen Strom von salpetriger Säure, so entweicht eine reichliche Menge von Stickstoffgas, und man erhält beim Verdunsten der Lösung und Schütteln des Rückstandes

mit Aether gewöhnliche Milchsäure. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Aehnlich wie wir hier die Milchsäure aus den Elementen des Aldehyds entstehen sahen, wird in dem Folgenden das häufige Auftreten von Aldehyd unter den Zersetzungsproducten der Milchsäure zeigen, dass der Aldehyd als näherer Bestandtheil dieser Säure anzusehen ist.

Verwandlungen der Milchsäure. 1) Durch Erhitzen. Die Milchsäure verliert bei 130° 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in wasserfreie Milchsäure (C₆H₅O₅). Man erhitzt concentrirte Milchsäure in einer Retorte auf eine Temperatur von 130°—140°, wobei langsam eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Milchsäure übergeht; der Rückstand in der Retorte bleibt hierbei fortwährend flüssig. Man setzt das Erhitzen fort, solange noch Wasser übergeht, und lässt hierauf erkalten, wobei der Retortenrückstand zu einer festen, amorphen gelblichen Masse gesteht. Diese wasserfreie Milchsäure (Milchsäure-Anhydrid) schmilzt schon unter 100°, und wird beim Erkalten zuerst zähe und fadenziehend. Sie besitzt einen äußerst bitteren Geschmack, ist in kochendem Wasser wenig löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Zusatz von Wasser in Flocken gefällt, welche sich bald zu Tropfen vereinigen. Die alkoholische Lösung röthet die Lackmuspinctur nicht. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, oder durch längere Berührung mit Wasser in der Kälte, geht die wasserfreie Milchsäure, unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser, wieder in gewöhnliche Milchsäure über. Diese Umwandlung findet sehr rasch bei dem Zusammenkommen mit Alkalien oder alkalischen Erden statt. Kohlensaurer Kalk oder Baryt bewirkt, selbst beim Kochen, nur langsam die Auflösung der wasserfreien Säure. Bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas verwandelt sich die wasserfreie Milchsäure in lactaminsaures Ammoniumoxyd, nach der Gleichung:

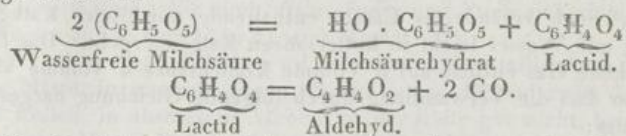


Erhitzt man die concentrirte Milchsäure rasch auf 180°—200°, so bildet sich die wasserfreie Milchsäure schneller, aber das hierbei übergehende Wasser enthält mehr Milchsäure gelöst, als beim Erhitzen auf 130°. Bringt man hierbei in die Retorte Platindraht, so findet bei 200° ein förmliches Aufkochen statt und die Milchsäure destillirt fast vollkommen ohne Zersetzung über.

Die wasserfreie Milchsäure lässt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, auf 240° erhitzen; in höherer Temperatur zerfällt sie in Milchsäurehydrat: HO.C₆H₅O₅, Lactid: C₆H₄O₄, Aldehyd: C₄H₄O₂, Kohlenoxyd, Wasser und sehr wenig Citraconsäure: HO.C₅H₂O₃, und Kohlensäure. Erhält man hierbei die Temperatur der Retorte durch ein Bad auf 260°, so verdichtet sich in der gut gekühlten Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit größtentheils zu Krystallen erstarrt. In der Retorte bleibt nur sehr wenig Kohle zurück. Durch vorsichtiges Erhitzen des Destillats kann man den Aldehyd für sich gewinnen; beim Auswaschen des im Wasserbad nicht flüchtigen Theils

mit kaltem absoluten Alkohol bleibt Lactid ungelöst; der Alkohol behält Milchsäure und die Citraconsäure gelöst, welche letztere man durch Verdunsten der Lösung und Destillation des Rückstandes bei 220° für sich erhält (Engelhardt).

Die wasserfreie Milchsäure scheint hierbei zuerst in Lactid und Milchsäurehydrat zu zerfallen, welches erste dann eine weitere Zersetzung in Aldehyd und Kohlenoxyd, sowie secundäre Verwandlungen erleidet, wobei Citraconsäure und noch unbekannte Producte in sehr geringer Menge entstehen:



Das Lactid nimmt bei dem Zusammenkommen mit Wasser wieder die Elemente des Wassers auf, und verwandelt sich in gewöhnliche Milchsäure.

Nach der früheren Angabe von Pelouze entsteht bei der Zersetzung der wasserfreien Milchsäure in der Hitze neben Lactid noch Lacton (s. d. Art.) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ und ein wenig Aceton ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), aber kein Aldehyd.

Erhitzt man die Milchsäure in Verbindung mit einem leicht reducibaren Metalloxyd, z. B. milchsaures Kupferoxyd, so entweicht bei 210° Kohlensäure und Aldehyd nebst etwas wasserhaltiger Milchsäure, und in der Retorte bleibt metallisches Kupfer nebst wasserfreier Milchsäure, welche in höherer Temperatur, wie vorhin angegeben, sich zersetzt. Durch den Sauerstoff des Kupferoxyds wird hierbei die Zersetzung erleichtert und das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt (Engelhardt).

2) Durch Schwefelsäure. Die Milchsäure wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat entwickelt sie reines Kohlenoxydgas. Man erhitzt Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit seinem 5 oder 6fachen Gewicht Schwefelsäure, wobei ein lebhaftes Aufbrausen durch das Entweichen von Kohlenoxydgas stattfindet, und die Mischung sich dunkelbraun, zuletzt schwarz färbt, und nach Zusatz von Wasser einen huminartigen Stoff, $\frac{1}{3}$ der angewandten Säure betragend, abscheidet (Pelouze). Dieselben Producte würde ein Gemenge von Ameisensäure und Aldehyd liefern.

3) Durch Schwefelsäure und Braunstein. Erhitzt man Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit Braunstein und Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Kohlensäure und Aldehyd (Liebig). Setzt man dem Gemenge noch Kochsalz zu, so geht neben Aldehyd auch Chloral über, welchem ein durch heisse Schwefelsäure zerstörbarer Körper beigemischt ist (Städeler). Diese Zersetzung erklärt sich leicht, wenn man Ameisensäure in gepaarter Verbindung in der Milchsäure annimmt, indem diese bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure und Wasser verwandelt wird; der ganze Paaring (Aldehyd) wird hierbei frei, und bei Gegenwart von Chlor zum Theil in Chloral verwandelt.

4) Durch Fermente. Die Milchsäure erleidet bei Gegenwart fau-

lender Stoffe (z. B. Käse) in Verbindung mit Kalk leicht eine Zersetzung, als deren Hauptproduct Buttersäure auftritt. Lässt man die zur Darstellung der Milchsaure aus Zucker angewendete Mischung, nachdem der milchsaure Kalk sich gebildet hat, noch längere Zeit bei 30° — 35° stehen, so beginnt bald eine Gasentwicklung, und die fest gewordene Masse wird zuletzt wieder ganz flüssig. Nach Verlauf von 4 — 5 Wochen hat sich der milchsaure Kalk vollständig in leicht löslichen buttersauren Kalk und kohlsauren Kalk verwandelt. Es ist hierzu so wenig Ferment nöthig, dass selbst der durch zweimalige Krystallisation gereinigte, noch verändertes Casein enthaltende milchsaure Kalk, in Berührung mit Wasser leicht in buttersauren Kalk übergeht. Das hierbei entwickelte Gas enthält auf 3 Volume Kohlensäure 4 Volume Wasserstoff, so dass die Verwandlung durch folgende Gleichung dargestellt werden muss:



Die übrigen Verwandlungen der Milchsaure sind wenig untersucht; durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure übergeführt. *Stkr.*

Milchsaure Salze. Die Milchsaure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen; die neutralen, einfach milchsauren Salze haben die allgemeine Formel: $\text{MO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$. Die (sauren) zweifach-milchsauren Salze sind noch wenig untersucht, ihre Formel ist: $\text{MO} \cdot \text{HO} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$. Die Milchsaure bildet ferner mit einigen Metalloxyden basische Salze.

Die neutralen milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, die meisten auch in Alkohol. Die Milchsaure giebt daher mit den gewöhnlichen Reagentien keinen Niederschlag. In Aether sind die milchsauren Salze sämmtlich unlöslich. Die meisten Salze der Milchsaure enthalten Krystallwasser, und verlieren dasselbe bei 100°, mit Ausnahme des Nickelsalzes, welches sein drittes Aequivalent Wasser erst bei 130° abgiebt. Man kann die Salze hierauf bis 180°, manche bis 200° ohne Veränderung erhitzen. Die einfach sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarbe, krystallisiren meistens, doch wenige nur kann man in vollkommen ausgebildeten Krystallen erhalten. Die milchsauren Salze wurden mit besonderer Sorgfalt von Engelhardt und Maddrell untersucht.

Milchsaures Aethyloxyd will Lepage durch Destillation von 2 Thln. milchsaurem Kalk mit 2 Thln. Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure erhalten haben. Das Destillat soll über Chlorcalcium rectificirt werden, und hiernach eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von rumartigem Geruch darstellen, deren Siedepunkt bei 77° liegt. Specif. Gewicht bei 9° = 0,866. Die Flüssigkeit ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Analyse wurde nicht gemacht. Diese Beobachtungen konnten bei wiederholten Versuchen nicht bestätigt werden; der größte Theil der Milchsaure wird hierbei zerstört, ein Theil in Essigäther übergeführt.

Milchsaures Ammoniak, zerfließliches, schwierig oder nicht krystallisirbares Salz, welches man durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Milchsäurelösung anfangs in Krystallen

erhält, die aber später schmelzen. Beim Verdunsten der Lösung verliert es Ammoniak und nimmt saure Reaction an.

Milchsaurer Baryt. 1) Einfach-saurer trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche in gewöhnlichem Weingeist in der Wärme leicht löslich ist, in absolutem Alkohol nur wenig sich löst.

2) Zweifach-milchsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$. Krystallisirt beim Vermischen der concentrirten Lösung des einfach sauren Salzes mit Milchsäure in harten Körnern, von stark saurer Reaction. Man kann sie mit kaltem Alkohol abwaschen, worin sie nicht leicht löslich sind. Sie sind luftbeständig und lösen sich ziemlich leicht in Wasser auf (Engelhardt und Maddrell).

Milchsaures Bleioxyd ist eine unkrystallisirbare, gummiartige Masse; in wasserhaltigem Alkohol ist es, besonders in der Wärme leicht löslich, in absolutem Alkohol in der Kälte gar nicht, beim Kochen in geringer Menge löslich; beim Erkalten scheidet sich der gelöste Antheil wieder in zähen Fäden ab. In Aether ist es unlöslich. Durch basisch-essigsames Bleioxyd erhält man, auch nach Zusatz von wenig Ammoniak keinen Niederschlag mit milchsauren Salzen. Kocht man aber das Bleisalz mit überschüssigem Bleioxyd, so entsteht ein lösliches basisches Salz, während zugleich ein unlösliches basisches Salz hinterbleibt.

Milchsaures Chromoxyd. Chromoxydhydrat löst sich leicht in Milchsäure; beim Verdampfen hinterbleibt eine amorphe Masse.

Milchsaures Eisenoxyd, durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Milchsäure dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten als braune, unkrystallinische Masse.

Milchsaures Eisenoxydul: $\text{FeO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man kann dieses Salz auf verschiedene Weise darstellen: 1) durch Auflösen von Eisenfeile in warmer wässriger Milchsäure, wobei es sich beim Erkalten in weissen, vierseitigen Nadeln absetzt, 2) durch Vermischen der Lösungen von milchsaurem Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul und Zusatz von Weingeist. Man wendet hierbei einen kleinen Ueberschuss von milchsaurem Baryt an, und vermischt die Lösungen kochend. 3) Wöhler stellt dieses Salz unmittelbar aus Milchzucker dar. 2 Pfd. saure Milch wird mit 1 Unze Milchzucker und 1 Unze Eisenfeile vermischt, und einige Tage lang bei 30° stehen gelassen. Sobald aller Milchzucker sich gelöst hat, setzt man eine neue Portion davon zu, bis ein weisses Krystallpulver sich abzuscheiden anfängt, worauf man die Flüssigkeit kocht und heiss in eine Flasche filtrirt, die man hierauf zstopft. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in grünlich weissen Krusten, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Das milchsaure Eisenoxydul ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich löslich in kochendem Wasser und heissem Alkohol. Die Lösungen reagieren sauer, und färben sich an der Luft bald braun, ohne etwas abzuscheiden. Das krystallisirte Salz ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser; im Vacuum giebt es seinen ganzen Wassergehalt ab. Bei 100° wird es fast ganz schwarz, es nimmt dabei Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich zum Theil in Eisenoxydsalz. Erhöht man hierauf die Temperatur auf 120° , so entwickelt sich ein brenzlicher Geruch (Engelhardt und Maddrell). Das milchsaure Eisenoxydul wird in der Medicin angewendet.

Milchsaures Kadmiumoxyd: $\text{CdO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$, erhält man

durch Auflösen von kohlenurem Kadmiumoxyd in Milchsäure, in kleinen farblosen Nadeln, welche in 10 Thln. kaltem und 8 Thln. (4 Thln. nach Lepage) kochendem Wasser löslich sind; in kaltem und kochendem Alkohol ist es unlöslich. Die kochend gesättigte Lösung dieses Salzes krystallisirt nicht beim Erkalten; man muss von Neuem erhitzen, bis auf der Oberfläche sich eine Krystallhaut bildet, worauf die Lösung beim Erkalten fast ganz fest wird (Engelhardt und Maddrell).

Milchsaures Kali ist ein äußerst leicht lösliches, zerfließliches Salz.

Milchsaurer Kalk; 1) einfach saurer: $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Man stellt ihn durch Kochen von kohlenurem Kalk mit Milchsäure dar. Beim Erkalten der wässerigen Lösung krystallisirt er in harten Körnern, welche aus concentrisch gruppirten kleinen Nadeln bestehen. Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung efflorescirt er stark. In kochendem Wasser löst er sich in jedem Verhältniss, sowie in 9,5 Thl. kaltem Wasser. In kaltem Weingeist ist er vollkommen unlöslich, und selbst bei 50° werden nur Spuren von milchsaurer Kalk aufgenommen. In kochendem Weingeist schmilzt der milchsaurer Kalk, und mischt sich hierauf damit in jedem Verhältniss. In kochendem absoluten Alkohol ist er unlöslich. Das aus kochendem Weingeist krystallisirende Kalksalz besitzt den nämlichen Wassergehalt (5 Aeq.).

Der milchsaurer Kalk ist luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure, sowie im Vacuum sein Krystallwasser; sämmtliches Krystallwasser geht bei 100° fort.

Bei der trockenen Destillation verliert er zuerst eine große Menge Wasser, nachdem er zuvor in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Hierauf geht bei stärkerem Erhitzen mit Wasser und unter Kohlenurentwicklung eine gefärbte ölartige Flüssigkeit von ätherartigem Geruch über, ein Gemenge von Metaceton und einer andern kohlenstoffreicheren Verbindung von weit höherem Siedepunkt. Durch fractionirte Destillation über einer Alkoholflamme lässt sich ersteres leicht davon trennen (Favre¹⁾).

2) Zweifach-milchsaurer Kalk: $\text{CaO}, \text{HO} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Versetzt man die Lösung des einfach milchsaurer Kalks mit überschüssiger Milchsäure und verdampft zur Syrupconsistenz, so scheiden sich concentrisch faserige Krystalle von zweifach-milchsaurer Kalk aus, welche, in kochendem absoluten Alkohol gelöst, beim Erkalten wieder auskrystallisiren und mit Aether abgewaschen werden. Man erhält hierdurch ein zart anzuführendes, glänzendes Krystallpulver, das luftbeständig ist, bei 80° aber sein Krystallwasser verliert.

3) Einfach-milchsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $\text{CaO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + \text{CaCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Versetzt man eine wässerige Lösung von einfach milchsaurer Kalk mit Chlorcalcium und dampft stark ein, so krystallisirt das Doppelsalz in Prismen, welche man mit kaltem absoluten Alkohol, worin sie schwer löslich sind, abwaschen kann. Beim Unkrystallisiren aus Wasser wird es zersetzt. In Wasser und kochendem Weingeist ist es leicht löslich. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Salz 5 Aeq. Wasser.

Milchsaures Kobaltoxydul: $\text{CoO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$, wird durch Kochen von Kobaltoxydulhydrat mit Milchsäure dargestellt. Es

¹⁾ Annal. de Chimie et de Physique [3], T. XI, p. 80.

ist ein pfirsichblüthrotes Salz, von schwach saurer Reaction; es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber im Vacuum, wodurch es dunkler gefärbt wird. In Beziehung auf seine Löslichkeit stimmt es mit dem Nickelsalz genau überein.

Milchsaures Kupferoxyd: 1) neutrales: $\text{CuO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 2\text{HO}$. Man erhält es aus milchsaurem Baryt durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd, einfacher aber durch Kochen von Milchsaure mit kohlensaurem Kupferoxyd. Wendet man hierbei kohlensaures Kupferoxyd im Ueberschuss an, so entstehen auch basische Salze, welche beim Umkrystallisiren zurückbleiben.

Das milchsaure Kupferoxyd krystallisirt in großen, wohlausgebildeten Krystallen, deren Farbe alle Nüancen von blau und grün durchlaufen kann. Beim Umkrystallisiren behalten die grünen Krystalle ihre Farbe bei. (Engelhardt und Maddrell.) Pelouze erhielt zuweilen dicke Prismen von grüner Farbe, welche beim Umkrystallisiren blau wurden. Beide Salze sind gleich zusammengesetzt. Sie gehören dem zwei- und eingliedrigen (monoklinometrischen) Krystallsystem an. Durch Zusatz von wenig Alkohol zur wässerigen Lösung erhält man ein himmelblaues, atlasglänzendes Salz von der nämlichen Zusammensetzung. Das Kupferoxydsalz löst sich in 6 Thln. kaltem und 2,2 Thln. kochendem Wasser, in 115 Thln. kaltem und 26 Thle. kochendem Alkohol. Die Lösungen reagiren stark sauer. Das Kupferoxydsalz verliert schon über Schwefelsäure seinen ganzen Krystallwassergehalt, sehr leicht aber bei 100° ohne sein Ansehen zu ändern. Es kann bis 200° ohne Veränderung erhitzt werden; bei 210° entzündet es sich und verglüht.

2) Basisch milchsaures Kupferoxyd: $2\text{CuO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$. Es bildet sich beim Kochen von Milchsaure mit überschüssigem kohlensaurem Kupferoxyd, und scheidet sich bald nach dem Erkalten als hellblaues Pulver ab, welches sowohl in kaltem als in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist. Es bilden sich indessen hierbei verschiedene Salze; der durch Schlemmen von einem leichteren Salz getrennte schwerere Theil besafs (nach dem Trocknen bei 100°) obige Zusammensetzung. (Engelhardt und Maddrell.)

Milchsaure Magnesia: $\text{MgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3\text{HO}$, krystallisirt in kleinen, stark glänzenden Prismen, welche vollkommen luftbeständig sind, über Schwefelsäure oder im Vacuum aber allmählig verwittern. Das Salz ist in Weingeist und in absolutem Alkohol in der Wärme und in der Kälte so gut wie unlöslich, löst sich aber in 6 Theilen kochendem und 28 Theilen kaltem Wasser auf. Beim Adampfen der Lösungen im Wasserbad bleibt ein atlasglänzendes, silberweißes, wasserfreies Salz.

Milchsaures Manganoxydul: $\text{MnO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3\text{HO}$, krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung theils in farblosen, theils in schwach amethystfarbigen stark glänzenden Drusen; durch freiwilliges Verdunsten erhält man große, schön ausgebildete Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche auf verschiedenen Flächen perlmutterglänzend oder glasglänzend sind. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber über Schwefelsäure. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser; unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Alkohol. Die Lösungen reagiren vollkommen neutral.

Milchsaures Nickeloxydul: $\text{NiO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3\text{HO}$, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in apfelgrünen, büschelförmig verein-

nigten Nadelchen, aus concentrirten Lösungen in krystallinischen Krusten. Es ist beinahe unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol; die Lösungen reagieren schwach sauer. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern über Schwefelsäure und verlieren bei 100° nur 2 Aeq. Wasser; das dritte Aequivalent geht erst bei 130° weg.

Milchsaures Quecksilberoxyd, basisches: $2\text{HgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$, wird durch Sättigen von kochender Milchsäurelösung mit Quecksilberoxyd und Abdampfen zur Syrupconsistenz erhalten. Es scheidet sich hierbei ein gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches Salz in geringer Menge ab, sowie ein farbloses Salz, welches wieder in kochendem Wasser gelöst wird, worauf das basische Salz in concentrisch gruppirten starkglänzenden Prismen anschießt. Es efflorescirt leicht, ist in kochendem und in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem und kaltem Weingeist schwer löslich. Die Lösungen reagieren stark sauer und werden beim Kochen nicht zersetzt.

Milchsaures Quecksilberoxydul: $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 2\text{HO}$. Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen der warmen und concentrirten Lösungen von milchsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxydul, wobei die anfangs farblose Flüssigkeit unter Abscheidung von Quecksilber sich rosen- oder carminroth färbt, in rosettenartig gruppirten rothen Krystallen ab. Es ist schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser; beim Kochen zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und Oxydsalz. In kaltem Alkohol ist es unlöslich und wird beim Kochen damit unter Abscheidung eines schweren weissen Pulvers zersetzt. Die Lösungen reagieren stark sauer.

Milchsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 2\text{HO}$. Durch Kochen von Milchsäure mit überschüssigem kohlen-sauren Silberoxyd erhält man eine neutrale Lösung, woraus das Silbersalz, in seideglänzenden, gewöhnlich warzenförmig gruppirten Nadelchen anschießt. Im leeren Raum, oder bei 80°, verliert es 2 Aeq. Wasser; auf 100° erhitzt schmilzt es, schwärzt und zersetzt sich. Im Lichte wird es gleichfalls geschwärzt. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, in warmem leicht löslich, und wird durch Aether völlig daraus gefällt. Die alkoholische und die wässrige Lösung färben sich bei längerem Kochen und scheiden braune Flocken ab.

Milchsaurer Strontian: $\text{SrO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3\text{HO}$, ist ein neutrales, dem Kochsalz ähnliches Salz.

Milchsaures Uranoxyd: $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$, wird durch Kochen von Milchsäure mit Uranoxyd und Abdampfen zur Syrupconsistenz in hellgelben Krusten erhalten, welche in kaltem und warmem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem und kochendem Alkohol fast unlöslich sind. Die Lösung wird im Sonnenlicht, unter grüner Färbung und Abscheidung eines braunen Pulvers zersetzt.

Milchsaures Wismuthoxyd: $\text{BiO}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$. Wismuthoxydhydrat löst sich nur in geringer Menge in Milchsäure auf; beim Vermischen der concentrirten Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd und milchsaurem Natron entsteht ein Krystallbrei, von milchsaurem Wismuthoxyd und salpetersaurem Natron, den man in möglichst wenig Wasser vollständig löst, worauf beim Stehen milchsaures Wismuthoxyd in Krystallkrusten sich abscheidet. Auf Zusatz von Wein-

geist wird die Mutterlauge milchig getrübt, und scheidet beim Stehen dasselbe wasserfreie Salz in Krystallen ab.

Tropft man dagegen in die Lösung von milchsaurem Natron salpetersaures Wismuthoxyd und kocht hierauf die Lösung, so entsteht ein pulverförmiger Niederschlag, der von kochendem und kaltem Wasser nicht geändert wird, und die Formel $\text{BiO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$ besitzt. Dasselbe Salz entsteht beim Kochen des vorhergehenden Salzes mit Wasser, wobei ein saures Salz sich auflöst.

Milchsaures Zinkoxyd: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 3 \text{HO}$, krystallisirt aus gesättigten warmen Lösungen in krystallinischen Krusten, aus verdünnteren in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen. Es löst sich in 58 Thln. kaltem und 6 Thln. kochendem Wasser und ist in kochendem und kaltem Alkohol fast unlöslich. Die Lösungen reagiren sauer. Das Salz verliert über Schwefelsäure kein Wasser, aber den ganzen Gehalt davon im Vacuum oder bei 100° . Es lässt sich hierauf bis 240° ohne Veränderung erhitzen. (J. Gay-Lussac und Pelouze). Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser macht es zur Trennung der Milchsäure von anderen Stoffen besonders geeignet.

Milchsaures Zinnoxidul, basisches: $2 \text{SnO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$, wird durch Vermischen der sauren Lösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron als weißes krystallinisches Pulver erhalten. In kaltem Wasser löst sich keine Spur davon; kochendes Wasser nimmt eine stark saure Reaction an, und löst wenig Zinnoxidul auf. In kaltem und kochendem Alkohol ist das Salz absolut unlöslich. In Salzsäure löst es sich leicht.

Antimonoxyd und Thonerde sind in Milchsäure fast unlöslich. Von saurem milchsauren Kali wird Antimonoxyd in beträchtlicher Menge aufgenommen, ohne beim Abdampfen Krystalle zu geben. Zinnchlorid und milchsaures Natron geben keinen Niederschlag und keine Krystalle beim Abdampfen.

Paramilchsaure Salze. Wir wollen in dem Folgenden die Salze der Modification der Milchsäure beschreiben, welche in der Flüssigkeit des Muskelfleisches vorkommt, und zum Unterschiede von der aus Zucker entstehenden Milchsäure Paramilchsäure oder α Milchsäure genannt wurde. Die Paramilchsäure zeigt im Hydratzustand keinen bemerklichen Unterschied von der Milchsäure, und verhält sich gegen Zinnoxidullösung in gleicher Weise wie diese. Bei folgenden Salzen wurden aber in Beziehung auf Löslichkeit, äußeres Aussehen und die Zersetzungstemperatur bestimmte und constante Unterschiede beobachtet.

Paramilchsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 4 \text{HO}$ (Liebig), im Ansehen dem milchsauren Kalk ähnlich, schmilzt wie dieser in kochendem Wasser und Alkohol, löst sich aber erst im 12,4 Thln. kalten Wasser, und verliert sein Krystallwasser viel schwieriger, aber auch vollständig bei 100° . Aus kochendem Weingeist krystallisirt dieses Salz mit 5 Aeq. Wasser, beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder mit 4 Aeq. (Engelhardt).

Paramilchsaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, matten, himmelblauen Würfchen; welche in 1,95 Thln. kaltem und 1,24 Thln. kochendem Wasser sich lösen, und auch in Alkohol viel leichter löslich sind, als das

milchsaure Kupferoxyd. Es verliert über Schwefelsäure nur schwierig einen Theil des Krystallwassers, färbt sich bei 100° grün, und wird schon bei 140° zersetzt, so dass beim Auflösen in Wasser Kupferoxydul hinterbleibt (Engelhardt).

Paramilchsaure Magnesia: $MgO \cdot C_6H_5O_5 + 4HO$, ist sowohl durch sein Ansehen, als durch bedeutend größere Löslichkeit in Wasser und Weingeist von der milchsauren Magnesia unterschieden.

Paramilchsaures Nickeloxydul: $NiO \cdot C_6H_5O_5 + 3HO$, verliert sein Krystallwasser schon bei 100° vollständig.

Paramilchsaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot C_6H_5O_5 + 2HO$ (Liebig). Dieses Salz ist von dem milchsauren Zinkoxyd so verschieden, dass man dasselbe am besten zur Unterscheidung der beiden Modificationen der Milchsäure anwendet. Es sind matte, nicht bestimmt gruppirte, äufsert dünne Blättchen, welche bei dem Schütteln in der Lösung leicht zu einem Krystallbrei zerfallen. Es verliert sein Krystallwasser (12,9 Proc.) nur sehr schwierig, aber vollständig bei 100°, und fängt schon unter 150° an zersetzt zu werden. Es löst sich in 2,88 Thln. kochendem und in 5,7 Thln. kaltem Wasser, in 2,23 Thln. kaltem und in fast ebensoviel kochendem Alkohol. Dieser leichten Löslichkeit halber kann man die Paramilchsäure weniger leicht durch Krystallisation des Zinksalzes, als die Milchsäure reinigen, und wendet vielmehr hierzu besser das Kalksalz an. Slkr.

Milchzucker¹⁾ (*Lactin*). Formel: $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Der Milchzucker kommt in der Milch der Säugethiere constant vor; die Beobachtung Dumas', dass er in der sauer reagirenden Milch der Fleischfresser fehle, wurde von Bensch als unrichtig erwiesen. Ob der Milchzucker auch in anderen thierischen Flüssigkeiten vorkomme, ist nicht erwiesen; aber es ist nicht unwahrscheinlich, dass er in manchen Fällen mit Traubenzucker verwechselt wurde, den man in dem Blute, der Leber, den Eiern der Vögel u. s. w. durch Reactionen nachgewiesen hat, welche diesen beiden Stoffen gemeinschaftlich sind. (Winckler giebt an, dass er aus einem sehr dünnflüssigen Eiweifs Milchzucker in Krystallen erhalten habe.) Da ferner der Milchzucker unter gewissen Umständen in Traubenzucker übergeführt wird, so ist es möglich, dass in manchen Fällen die Angaben über das Vorkommen von Traubenzucker im thierischen Organismus auf Milchzucker gedeutet werden müssen. In den Eicheln hat Braconnot einen dem Milchzucker ähnlichen, aber in manchen Verhältnissen abweichenden Stoff gefunden.

Der Milchzucker wird im Grofsen, namentlich in der Schweiz, aus der von Fett und Käsestoff befreiten Kuhmilch, den sogenannten süfsen Molken dargestellt. Man dampft diese zur Syrupconsistenz ab, und lässt den Rückstand lange Zeit stehen, wobei der Milchzucker allmählig in harten, halbdurchsichtigen Krystallkrusten anschiefst, die man umkrystallisirt und in den Handel bringt. Um hieraus reinen Milchzucker

¹⁾ Literatur. — Bensch, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 221. Berzelius, Lehrbuch, 4. Aufl. Bd. IX, S. 687. Brendecke, Archiv der Pharm. (2te Reihe), Bd. XXIX, S. 88. Fehling, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 106. Braconnot, Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXVII, p. 392. Poggiale, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 161. und Journ. de Pharm. [3] T. XV, p. 411. Vohl, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 369. Winckler, Repertor. der Pharm. (2te Reihe), Bd. XLII, S. 46.

darzustellen, krystallisirt man ihn, unter Zusatz von Thierkohle, wiederholt aus Wasser um.

Der Milchzucker krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen Prismen, welche in vierseitigen Pyramiden endigen. Sein specif. Gewicht ist: 1,534 bei 30°, er dehnt sich von 0°—100° um 0,00911 seines Volums aus (Playfair und Joule). Er löst sich in 5—6 Thln. kaltem und 2½ Thln. siedendem Wasser; die Lösung lässt sich kochend eindampfen, ohne Krystalle abzusecheiden, und erst bei längerem Stehen der übersättigten Lösung krystallisirt der Milchzucker aus. In kaltem Alkohol und in Aether ist er unlöslich. Er besitzt einen schwachen, aber angenehmen süßen Geschmack. Die concentrirte Lösung schmeckt süßer als der feste Milchzucker.

Bei 100° erleidet der Milchzucker keine Veränderung, bei 130° schmilzt er und verliert dabei 12 Proc. Wasser (Berzelius), was nahezu 2 Aeq. Wasser entspricht. Der geschmolzene Milchzucker ist farblos, durchsichtig und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In stärkerer Hitze färbt er sich gelb, und verwandelt sich zuletzt bei 150° in eine braune extractartige Masse.

Die wässerige Lösung des Milchzuckers dreht die Polarisationsebene rechts, und zwar wirken 201,9 Thle. Milchzucker ebenso stark als 164,7 Thle. Rohrzucker (Poggiale).

Der Milchzucker verbindet sich mit den Basen; Bleioxyd treibt schon bei gelinder Wärme Wasser aus ihm aus. Er absorbirt rasch 12,5 Proc. Ammoniak, wovon die Hälfte an der Luft schnell, der Rest nur sehr langsam, aber vollständig entweicht. Die Verbindungen des Milchzuckers mit Basen sind nur sehr unvollständig bekannt; sie wurden von Brendecke untersucht. Eine Auflösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3 Thln. Wasser löst 7 Thle. Milchzucker schnell zu einer dicken klaren Flüssigkeit auf, woraus auf Zusatz von Weingeist Milchzucker-Kali in weissen Flocken gefällt wird, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, stark alkalisch reagiren und leicht gelb gefärbt werden. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag enthält 12,4 Procent Kali, wonach etwa 1 Aeq. Kali auf 2 Aeq. Milchzucker vorhanden sind. Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, lässt sich der Milchzucker wieder unverändert aus dieser Verbindung darstellen. Das Natron verhält sich genau in derselben Weise gegen Milchzucker wie Kali; die Verbindung enthält 8,3 Proc. Natron, entsprechend 1 Aeq. Natron auf 2 Aeq. Milchzucker. Kalkmilch löst den Milchzucker schnell auf, durch Zusatz von Alkohol wird die Lösung getrübt, und in concentrirteren Lösungen eine zähe, weisse Masse gefällt, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure 11,2—15,7 Proc. Kalk enthält. Eine auf ähnliche Weise dargestellte Barytverbindung enthielt 40,1 Proc. Baryt.

Der Milchzucker verbindet sich mit dem Bleioxyd, wenn seine wässerige Lösung mit Bleioxydhydrat in einer unter 50° liegenden Temperatur digerirt wird. Ein Theil des Bleioxyds löst sich auf, und in der Flüssigkeit bleibt eine unlösliche Verbindung von Bleioxyd mit Milchzucker suspendirt, welche schleimig, trocken, aber durchscheinend und graulich ist. Bei 100° wird sie unter Wasserverlust gelb. Sie enthält 63,5 Proc. Bleioxyd. Verdunstet man die Auflösung des Bleioxyds in der Milchzuckerlösung im leeren Raum, so bleibt eine gelbe, gummiartige, in Wasser wieder lösliche Masse, welche 18,1 Proc. Blei-

oxyd enthält; durch Ammoniak wird aus dieser Lösung eine unlösliche Verbindung gefällt.

Der Milchzucker absorbirt eine beträchtliche Menge trockenes Salzsäuregas und verwandelt sich damit in eine graue zusammenhängende Masse, aus welcher die Salzsäure sich auf Zusatz von Schwefelsäure unter Brausen entwickelt.

Verwandlungen des Milchzuckers. 1) Durch Säuren. Durch verdünnte Säuren, und zwar sowohl durch Mineralsäuren, als die stärkeren organischen Säuren wird der Milchzucker sehr langsam in der Kälte, rasch beim Kochen in Traubenzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ verwandelt, ohne dabei seine Zusammensetzung zu ändern. Concentrirtere Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, zersetzen den Milchzucker in gleicher Weise wie den Traubenzucker, und verwandeln ihn in braune oder schwarze Stoffe, welche man Humin, Huminsäure u. s. w. genannt hat (s. Art. Humin. Bd. III, S. 918).

Die Salpetersäure greift den Milchzucker bei gelindem Erwärmen lebhaft an und verwandelt ihn in Schleimsäure ($2HO.C_{12}H_{18}O_{14}$), welche sich als weißes Pulver abscheidet. Es bildet sich hierbei, durch weitergehende Oxydation, stets auch eine gewisse Menge von Oxalsäure.

Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure oxydirt den Milchzucker nicht; er löst sich auf, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine Nitroverbindung aus, welche aus kochendem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Dieser Körper explodirt, wie die aus Zucker oder Stärkemehl dargestellten ähnlichen Verbindungen beim Erhitzen über 100° (Vohl).

2) Durch Alkalien. Der Milchzucker wird beim Erwärmen mit Alkalien, auch bei abgehaltener Luft, sogleich gelb gefärbt, und beim Abdampfen hinterbleiben braune, bittere, in Alkohol unlösliche Massen. Die Verwandlung, welche der Milchzucker hierbei erleidet, gleicht der des Traubenzuckers; es entstehen Glucinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 628) und Melasinsäure (s. d. Art.).

3) Durch leicht reducirbare Metalloxyde. Bringt man zu einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzten Milchzuckerlösung Kalilauge, so fällt anfangs Kupferoxydhydrat, welches sich auf Zusatz von mehr Kali unter tief blauer Färbung wieder löst. Beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen, scheidet sich Kupferoxydul aus, während der Sauerstoff des Kupferoxyds den Milchzucker oxydirt. Die hierbei entstehenden Producte sind nicht genau bekannt; sie müssen aber von constanter Zusammensetzung seyn, da eine bestimmte Menge von Milchzucker stets die nämliche Menge von Kupferoxyd reducirt. In ähnlicher Weise reducirt der Milchzucker bei Gegenwart von Kali Quecksilberoxyd und scheidet metallisches Quecksilber ab (Bequerel). Noch leichter wird das Silberoxyd reducirt.

4) Durch Fermente. Der Milchzucker geht in der Milch durch die Einwirkung des allmählig sich verändernden Caseins in Milchsäure $C_6H_{12}O_6$ über, ohne mithin eine Aenderung in seiner procentischen Zusammensetzung zu erleiden. Die Milch wird hierdurch sauer, und der gelöste Käsestoff scheidet sich ab. Dieselbe Umwandlung des Milchzuckers wird durch andere Fermente, z. B. frischen Kalbsmagen bewirkt. Durch faulende Thierstoffe, wie z. B. faules Casein, wird der Milchzucker, unter gewissen nicht genau bekannten Umständen, zuerst in

Traubenzucker verwandelt, welcher hierauf in Alkohol und Kohlensäure zerfällt (s. Art. Gährung, Bd. III, S. 222). Die Gewinnung geistiger Getränke aus Milch beruht auf dieser Verwandlung (s. Art. *Arsa*, Bd. I, S. 493).

Stkr.

Quantitative Bestimmung des Milchzuckers. Um die Menge des in einer Flüssigkeit gelöst enthaltenen Milchzuckers zu bestimmen, kann man in verschiedener Weise verfahren. Man verdampft die Milch, welche hierbei genau neutralisirt werden muss, unter Zusatz von Gyps, zieht das Fett aus dem Rückstand mit Aether aus, und behandelt denselben hierauf mit kochendem, verdünntem Alkohol, welcher vorzugsweise Milchzucker nebst einigen löslichen Salzen auszieht, deren Menge man zusammen durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes ermittelt.

Genauer bestimmt man die Menge des in einer Flüssigkeit gelösten Milchzuckers nach demselben Verfahren, welches auch zur Bestimmung des Traubenzuckers angewendet wird, nämlich durch eine titrirte Kupferoxydlösung. Man löst 40 Gramme krystallisirten Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser und vermischt die Flüssigkeit mit 160 Grm. neutralem weinsauren Kali und 600 — 700 Grm. Aetznatronlauge von 1,12 specif. Gew.; die Mischung wird auf 1154,4 Cubikcentimeter bei 15° C. verdünnt. Ein Liter dieser Lösung enthält 34,65 Grm. Kupfervitriol, und erfordert zur Reduction 5 Gramme Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$). 10 Cubikcentimeter der Kupferlösung werden mit 40 Cubikcentimeter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und so lange eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Milchzuckerlösung zugefügt, bis alles Kupfer gerade reducirt ist, was man an der Entfärbung der Flüssigkeit leicht erkennen kann. Man unterbricht nämlich das Kochen, worauf sich das gefällte Kupferoxydul schnell zu Boden setzt und die Flüssigkeit dann ihre Farbe leicht sehen lässt. Liest man die Menge der hierzu verbrauchten Milchzuckerlösung ab, so findet man dass in derselben 0,050 Grm. Milchzucker enthalten waren (Fehling). Will man in dieser Weise den Gehalt der Milch an Milchzucker ermitteln, so versetzt man sie mit einigen Tropfen Essigsäure, filtrirt und verfährt mit den Molken auf die angegebene Weise.

Die oben angegebene Kupferlösung wird noch zweckmäßiger durch eine abgewogene Menge von Milchzucker titrirte, indem man bestimmt, wie viel Milchzucker zur Reduction des Kupferoxyds in 10 Cubikcentimeter der Lösung erforderlich sind (Poggiale).

Man hat auch vorgeschlagen, den Gehalt der Milch an Milchzucker auf optischem Wege, mittelst des Soleil'schen Saccharimeters zu bestimmen.

Miloschin, ein vom verstorbenen Oberberghauptmann v. Herder aus Serbien (deshalb auch Serbian) mitgebrachtes Mineral, welches Kersten zusammengesetzt fand aus: 27,50 Kieselerde, 45,01 Thonerde, 3,61 Chromoxyd, 0,30 Kalkerde, 0,20 Talkerde und 23,30 Wasser (99,92), und hiernach die Formel $3R_2O_3 \cdot 2SiO_3 + 9HO$ erhält. Es dürfte jedoch zweifelhaft seyn, ob der Wassergehalt richtig bestimmt wurde. Derbe, mitunter erdige Masse von indigblauer, ins Grüne ziehender Farbe. An den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. Kaum von Gypshärte. Specif. Gew. = 2,1. Ist jedenfalls ein Zersetzungsproduct.

V. S.

Mimosengummi s. Gummi. Bd. III, S. 735.

Minderer's Geist i. e. Essigsäures Ammoniak.

Mineral. Der Begriff von Mineral lässt sich schwierig scharf begränzen. Naumann definirt ihn folgendermaassen: Mineral ist jeder homogene, starre oder tropfbar flüssige, anorganische Körper, welcher ein unmittelbares — ohne Mitwirkung organischer Prozesse und ohne menschliches Zuthun entstandenes — Naturproduct ist. Die Mineralien bilden wesentlich die äussere Kruste unseres Planeten, wie solche zwischen der Atmosphäre und dem unbekanntem Innern desselben auftritt. Herkömmlicher Weise werden einige, aus der Zersetzung und Umbildung vorweltlicher organischer Körper entstandene, und in der Erdkruste begrabene Massen, wie z. B. Steinkohle, Braunkohle, Bernstein, Polirschiefer, mit in das Gebiet des Mineralreiches gezogen, obwohl sie eigentlich keine Mineralien, sondern nur Fossilien sind, welches Wort man sonst, und namentlich in Deutschland, für gleichbedeutend mit Mineral zu gebrauchen pflegte. Die Frage, ob z. B. der Struvit ein Mineral sey, oder nicht, ist ein Gegenstand wissenschaftlichen Streites gewesen, und kann natürlich in verschiedenem Sinne beantwortet werden, je nachdem man den Begriff von Mineral weiter oder enger fasst. Ebenso verhält es sich mit dem Voltaït. Th. S.

Mineralalkali i. e. Natron s. Alkali.

Mineralblau wird gewöhnlich Berlinerblau genannt, wenn es mit soviel weissen indifferenten Substanzen wie Thon, Schwerspath, Gyps u. dergl. vermischt ist, dass es nur noch eine hellblaue Farbe besitzt. Ursprünglich wurde diese Sorte von Berlinerblau dadurch erzeugt, dass man den wässerigen Auszug von Blutkohle mit einem Ueberschuss von Alaun versetzte, um den Gehalt an kohlensaurem Alkali in schwefelsaures zu verwandeln. Die dabei niederfallende Thonerde mischte sich dem Niederschlage bei, der durch Zusatz von Eisenvitriol gebildet wurde, oder indem man sehr viel Eisen enthaltenden Zinkvitriol mit kohlensaurem Kali-haltigen Cyankalium oder Blutlaugensalz fällte. Das mit niederfallende weisse, sehr leichte Zinksalz erhält den Niederschlag sehr leicht und zart.

Bisweilen findet man jedoch auch den Namen Mineralblau statt Bergblau (s. d. Bd. I, S. 752) gebraucht, was entweder zu Pulver zerriebene Kupferlasur oder durch Fällung von salzsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erzeugtes, mit Kalk verunreinigtes Kupferoxydhydrat ist. V.

Mineralchamäleon s. Mangansäure. S. 106.

Mineralgeist i. e. Kohlensäure.

Mineralgelb s. Chlorblei, sechsfach basisches. Bd. I, S. 817.

Mineralgrün. Bisweilen wird unter diesem Namen zu Pulver zerriebener Malachit oder auch das basische Kupferoxydhydrat, verstan-

den, welches man durch Fällung von löslichen Kupferoxydsalzen mit einfach kohlensauren Alkalien und Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser erhält. Gewöhnlich aber bezeichnet man damit die Farbe, welche nach ihrem Entdecker Scheele'sches Grün genannt wird und arsenigsaures Kupferoxyd ist.

Man erhält das Scheele'sche Grün, wenn eine Auflösung von 2 Pfd. reinem, eisenfreiem Kupfervitriol in 24 Pfd. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 22 Loth arseniger Säure in 2 Pfd. gereinigter Potasche und 8 Pfd. Wasser allmählig unter fleisigem Rühren versetzt wird. Der ausgewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schön grünes Pulver von 1 Pfd. 13 Loth Gewicht.

Um jedoch die schönste Nüance der Farbe zu erhalten, pflegen viele Fabrikanten etwas abweichend zu verfahren. Sie pulvern die arsenige Säure sehr fein unter Wasser, setzen von diesem so viel hinzu, dass das Pulver beim Kochen vollständig gelöst wird, bringen in die Lösung den Kupfervitriol in gröfserer Menge als dem oben angegebenen Verhältniss und fällen vollständig durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali. Wird bei einem Versuch die Fällung zu gelblich, so muss mehr Kupfervitriol in der ersten Flüssigkeit gelöst werden.

Fällt man die Lösung mit kaustischem statt mit kohlensaurem Alkali, so erhält man einen viel intensiveren Niederschlag, der aber zu einer sehr festen, harten, schwer zerreiblichen Masse zusammentrocknet. Legt man diese aber einige Zeit wieder in Wasser und trocknet sie darauf an der Luft, so wird die Farbe leichter zerreiblich und besitzt die gröfstmögliche Intensität. Sie findet namentlich in der Oelmalerei und für die gefärbten Papiere Anwendung.

V.

Mineralien, pyrognomische, s. Pyrognomische Mineralien.

Mineral-Indig nennt Keller¹⁾ die blaugefärbte Verbindung von molybdänsaurem Molybdänoxyd, welche sich bildet durch den reducirenden Einfluss von Zinn oder Zinnsalz auf frisch gefälltes gelbes Molybdänsäurehydrat. Er schlägt es als sehr schöne blaue Farbe vor, die sich namentlich zum Bedrucken gelber Zeuge mit feinen blauen Mustern eigne, indem man molybdänsaures Natron aufdruckt, die Waare durch ein stark saures Bad nimmt und dann durch Zinnsalz die Reduction bewirkt. Die blaue Verbindung soll der Formel $MoO_2 + 4MoO_3$ entsprechen.

V.

Mineralkermes syn. mit Antimonkermes.

Mineralpurpur syn. mit Goldpurpur.

Mineralsäuren heissen im Allgemeinen alle Säuren nicht-organischen Ursprungs, die also in mineralischen Körpern entweder fertig vorkommen, oder daraus durch Kunst dargestellt werden. Besonders bezeichnet man aber mit diesem Namen die stärkeren Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Wp.

¹⁾ Dingl. polyt. Journ., Bd. CXXI, S. 465; s. auch Berz. Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. III, S. 355.

Mineralturpeth; *Turpethum minerale*, *Sulphas hydrargyri basicus s. flavus*, *Mercurius praecipitatus flavus*, *Mercurius vitriolatus flavus*, *Mercurius corrosivus flavus s. emeticus*, *Turbeth minéral*, *Sulfate trimercurique*; basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Formel: $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$.

Dieses fast ganz aufser Gebrauch gekommene Quecksilberpräparat wird auf folgende Weise dargestellt: man erhitzt 4 Unzen Quecksilber in einer Porcellanschale oder in einer Retorte mit Vorlage mit 6 Unzen englischer Schwefelsäure. Die Mischung setzt nach und nach ein weisses Pulver ab, in dem Maasse wie das Quecksilber angegriffen wird. Die Hitze wird nun so weit verstärkt, dass eine trockene Salzmasse zurückbleibt. Wenn eine Probe derselben, mit heissem Wasser gemischt, keinen gelben Niederschlag giebt, so muss man das trockene Salz noch einmal mit etwas Schwefelsäure erhitzen. Das erkaltete Pulver wird hierauf in heisses Wasser eingetragen und ein wenig damit gekocht. Den dadurch entstehenden gelben Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ein wenig aus und lässt ihn trocknen.

Der Vorgang hierbei ist dieser: in der Kälte wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Quecksilber fast gar nicht ein, beim Erhitzen aber oxydirt sich letzteres auf Kosten derselben unter Entwicklung von schwefligsaurem Gase und es bildet sich, je nach dem Grade der Hitze und dem Verhältnisse von Metall und Säure, neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd. Ob das erstere entstanden ist, erfährt man durch die Probe mit heissem Wasser, welches mit dem Quecksilberoxydulsalze keinen gelben Niederschlag giebt. Die Erhitzung ist in diesem Falle mit einer neuen Portion Schwefelsäure zu wiederholen.

Durch die Einwirkung von heissem Wasser auf neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd geht eine Zersetzung desselben vor sich: basisches Salz wird als gelbes Pulver abgeschieden und freie Säure mit etwas Quecksilberoxyd bleibt in Auflösung.

Der Mineralturpeth ist ein schön citrongelbes Pulver, welches seinen Namen von der Aehnlichkeit der Farbe mit der der Turpethwurzel, vielleicht auch von der gleichen Wirkung erhalten hat. Es ist anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen widerlich metallischen Geschmack. Am Lichte färbt es sich grau. Es wird von 2000 Thln. kaltem und 600 Thln. kochendem Wasser gelöst. Beim Erhitzen zerfällt der Mineralturpeth in neutrales Salz und in Quecksilberoxyd, endlich verflüchtigt er sich ganz. Wp.

Mineralwasser 1). — Man begreift unter diesem Namen im gewöhnlichen Leben allgemein diejenigen der Erdrinde entströmenden Wassermengen, welchen entweder der in ihnen gelösten mineralischen

Literatur: Osann: Darstellung der bekannten Heilquellen. — Berzelius: Untersuchung der Mineralwasser von Karlsbad; aus dem Schwedischen von G. Rose. — Struve: die künstlichen Mineralwasser. — Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. — Bischoff: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. — Bischoff, die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers. — Vetter: Handbuch der Heilquellen-Lehre. — Harless: die sämtlichen Heilquellen und Kurbäder des südlichen und mittleren Europas, Westasiens und Nordafrikas u. m. A., außerdem eine Menge von Monographien und Brunnenschriften.

Substanzen, oder eines Gehalts an Gasen, oder einer höheren Temperatur wegen, die Fähigkeit, heilkräftige Wirkungen auf den menschlichen Organismus auszuüben, zugeschrieben wird; daher der mit Mineralwassern in diesem Sinne identische Name, Heilquellen, als welche die Mineralwasser einen besonderen Theil von hoher Bedeutung der Pharmacodynamik ausmachen¹⁾. Unter diesen Voraussetzungen würde die Bestimmung des Begriffs, wann ein Wasser Mineralwasser zu nennen sey, zwischen sehr relative Gränzen fallen, während im weiteren Sinne das Wasser eines jeden beliebigen Brunnens mit demselben Rechte Anspruch auf den Namen Mineralwasser hat, wie z. B. die in den auf einer Thonschicht ruhenden Mergelschichten erzeugten Bitterwasser von Saidschütz, Sedlitz, Püllna, wie die an mineralischen Substanzen so reichen Thermen von Karlsbad und die an fixen Bestandtheilen so armen Quellen von Pfäfers oder die von Loka in Schweden, oder die salzreichen Soolen von Homburg, Kissingen, Halle oder Lüneburg. Mit demselben Rechte sind auch unsere Bäche, Flüsse, Seen, Meere etc. Mineralwasser.

Die ganze unserem Erdball zugehörige Wassermenge kann man in zwei große Abtheilungen bringen, atmosphärische oder meteorische und tellurische Wasser. Die ersteren sind es, welche als Wasserdünste den die feste Erdmasse umgebenden Luftkreis ausfüllen, und sich aus diesem wieder in Form von Regen, Schnee und Hagel auf die Erdoberfläche niederschlagen. — Ein Theil dieser wässerigen Niederschläge geht der Tension des Wassers zufolge wieder in Gasform in den Dunstkreis zurück, und man kann diese Hydrometeore, den hier zu besprechenden Mineralwassern gegenüber, als reine Wasser betrachten, und in diesem Falle von den darin durch Liebig nachgewiesenen Mengen von kohlsaurem Ammoniak und den von Marchand²⁾ darin entdeckten Spuren von Jod und Brom abstrahiren, da in ihnen wirkliche mineralische Substanzen, als Salze der Erden und Alkalien, nicht gefunden werden, oder nur unter ganz besonderen Umständen, durch Revolutionen in den Luftschichten, Wirbelwinde etc. veranlasst, gefunden worden sind und nicht als integrirende, sondern nur als zufällige Bestandtheile betrachtet werden müssen. Der andere Theil dieser auf der Erdoberfläche niedergeschlagenen Hydrometeore dringt in die Erdoberfläche ein und durchsickert die Schichten der Erdrinde bis zu Tiefen, die abhängig sind von den geognostischen Verhältnissen. Auf ihrem Wege durch das Innere der Erdrinde lösen sie aus den Schichten, die sie hindurchsickern, mineralische Bestandtheile und treten mit diesen als Mineralwasser in Form von Quellen an den geeigneten Orten wieder zu Tage, vereinigen sich zu Bächen, Flüssen u. s. w. und werden so den Seen und Meeren zugeführt. Dass die Meteorwasser hierzu nicht nur ausreichen, sondern dass verhältnissmäßig nur der kleinere Theil der jährlichen Niederschläge zur Versorgung der Quellen und Flüsse verbraucht wird, haben verschiedene Beobachtungen und Berechnungen erwiesen; so hat Dalton gezeigt, dass die jährlichen Niederschläge in England betragen: 4181713536000 Cubikfuss Wasser.

England ergießt aber ins Meer, aus der Mündung der Themse

¹⁾ Bitterwasser. S. Bd. I. S. 800. Analyse der Mineralwasser. Bd. I. S. 345.

²⁾ Comptes rendus. XXXI. p. 493.

16662412800 Cub.-Fufs Wasser, aus den Mündungen der anderen Ströme etwa achtmal soviel, so dass also von der durch Regen und Schnee der Oberfläche zugeführten Wassermenge noch etwa $\frac{16}{25}$ zur Verdunstung übrig bleiben würden, nachdem alle Quellen genährt sind. — Bischoff¹⁾ fand, dass das Wassergebiet eines Baches in den Umgebungen des Laacher Sees, welches 568539072 Quadratfufs umfasst, nur 0,9 Cub.-Fufs des jährlichen Niederschlags zur Speisung sämtlicher Quellen, welche in diesen Bach fließen, verbraucht; so fand er aber auch, dass die Flussgebiete der Pader, der Lippe, der Raute, der Alme und der Heder zusammen wenigstens 2 Cub.-Fufs der jährlich auf diesem Gebiete niederfallenden Wassermengen verbrauchen müssten²⁾.

Die in die Erdoberfläche eingedrungenen Wasser sickern vermöge ihres Bestrebens, stets die tiefsten Stellen einzunehmen, durch die porösen Gesteins- und Bodenmassen hindurch der Tiefe zu, bis sie auf undurchdringliche Schichten, Thonlager (die Bitterwasser bei Püllna) oder Urgebirgsmassen und ähnliche stossen, die ihrem weiteren und rascheren Vordringen entgegenstehen. Nach Trebra werden auch diese, wengleich schwieriger, durchdrungen, indem er behauptet, dass sämtliche Gesteine, ohne Ausnahme, in den tiefsten Gruben durch ihre ganze Masse feucht seyen, und deshalb annimmt, dass alle Gesteine bis in die größten Tiefen, zumal bei dem für je 32 Fufs um 1 Atmosphäre wachsenden Drucke, von Wasser, das von der oberen Erdoberfläche andringt, durchbrochen werden. Solche, dem rascheren Vordringen der Wasser entgegenstehende Verhältnisse bieten dann die Veranlassung zu Ansammlungen, indem die von oben durchsickernden Wasser auf den festeren Schichten entweder fortfließen, und mit diesen irgendwo zu Tage treten, oder bei den mannigfachen Zerspaltungen und Zerklüftungen des Inneren der Erdrinde, zumal in vorzugsweise an eigenthümlichen Quellen reichen und vulkanischen Gegenden, sich in Spalten oder Höhlen ergießen, die sie noch bedeutenderen Tiefen zuführen, und aus denen sie dann durch andere Spalten und Risse wieder zu Tage treten, die man sich als wirkliche oder umgekehrte zweischenklige Heber, vermöge hydrostatischen Druckes oder als einfache Abzugscanäle wirkend, denken kann. So kann man nach Bischoff (i. ob. erw. W. S. 413.) fünf Fälle der Quellenbildung unterscheiden, welche auch über die weiter unten zu besprechenden verschiedenen Temperaturen der Quellen das nöthige Licht verbreiten werden. Diese Fälle sind:

1. Quellen, welche sich aus Meteorwassern bilden, die an einem höher gelegenen Orte versinken, in grössere oder geringere Tiefe hinabgehen, daselbst entweder gar nicht, oder längere Zeit verweilen und an einem tiefer gelegenen Orte hydrostatisch aufsteigen.
2. Quellen, welche von Höhen herabkommen und entweder gar nicht, oder doch nur aus geringer Tiefe aufsteigen.
3. Quellen, welche von höher gelegenen Seen herrühren und an tiefer

¹⁾ Die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers. S. 76 u. 79.

²⁾ Bischoff glaubt aber überzeugt zu seyn, dass hier bedeutende unterirdische Wasseransammlungen von grosser Ausdehnung vorhanden seyen, welche von Flüssen herrühren, die sich an höher gelegenen Stellen in die Erde ergießen und hier wieder als Pader und andere Quellen zu Tage treten.

gelegenen Punkten entweder hydrostatisch aufsteigen, oder blofs in geneigten Canälen herabfliefsen.

4. Quellen, welche von benachbarten Flüssen herrühren und entweder einen horizontalen Lauf in einer Schicht haben, wenn das Uferland horizontal liegt, oder in verschiedenen Schichten, wenn es ansteigt.
5. Quellen, welche von unterirdischen Wasseransammlungen herrühren und entweder in horizontalen oder nur wenig geneigten Canälen fortfliefsen, oder auch in gröfsere Tiefen hinabdringen und hydrostatisch wieder aufsteigen.

Der hydrostatische Druck ist wohl in den meisten Fällen das wirksame Agens für die Ausfliefsungen der Wasser, wodurch sie entweder in den Spalten der Erdrinde gehoben, oder auf für sie undurchdringlichen Schichten zum Weiterfliefsen und endlichen Ergiefsen in niedriger gelegenen Orten veranlasst werden.

So ist jeder gewöhnliche Brunnen eine künstlich erzeugte Quelle, indem sich an diesem tiefer liegenden Punkte die in die benachbarten höher gelegenen Schichten eingedrungenen Meteorwasser sammeln; so ist jeder artesische Brunnen, durch welchen Wassermengen aus der Tiefe aufsteigen, als der kürzere Schenkel eines umgekehrten zweischenkligen Hebers zu betrachten, aus dem die Wasser durch die im längeren Schenkel befindlichen gröfsere und höher stehenden Wassermassen zum Ausfliefsen gezwungen werden. — Anders möchte es sich vielleicht mit den sogenannten intermittirenden Quellen oder Sprudeln verhalten, die nicht regelmäfsig fliefsen, sondern oftmals grofse Wassermengen mit Gasen eruptionsartig ausstossen und dann wieder eine Zeitlang ruhig fliefsen; diese scheinen unter dem Einfluss von elastisch-flüssigen Körpern zu stehen, die sich unter starkem Drucke befinden und deren Tension durch sehr hohe Temperaturen gesteigert wird, bis sie sich mit Gewalt ausdehnen und durch Ausschleudern von Wassermengen Platz machen¹⁾, so z. B. beim Geyser auf Island, im kleineren Maasstabe beim Karlsbader Sprudel — vulkanische Erscheinungen, deren Heerd weit von dem Ausflusse der Quelle liegen kann²⁾. Wie fern wirkend solche vulkanische Thätigkeiten seyn können, davon liefern unter anderen die aus Klingstein entspringenden Töplitzer Quellen ein seltsames Beispiel. Am Tage des denkwürdigen Erdbebens von Lissabon trübten sich diese Thermen, flossen $1\frac{1}{2}$ Stunden dunkelgelb, blieben darauf 6 — 7 Minuten lang ganz aus, und trieben dann plötzlich $\frac{1}{2}$ Stunde lang trübes, gelblich rothes Wasser in grofser Menge hervor, und sollen seitdem stärker fliefsen als zuvor³⁾.

Die als Quellen oder Brunnen der Erdrinde nach ihrem Laufe durch sie hindurch entquillenden Wasser bieten gewisse allgemeine Verhältnisse dar, sowohl in physiologischer, als chemischer Beziehung, die allen gemeinsam sind, sich aber dann bei jeder einzelnen, oder gewissen Gruppen derselben in verschiedener Weise ausprägen und dadurch die Anhaltspunkte bieten, um sie in Gruppen zusammenzustellen,

¹⁾ Vergl. Krug von Nidda — die Mineralquellen Islands. Karsten's Archiv. S. 247.

²⁾ Wie dies wenigstens bei den Karlsbader Quellen anzunehmen ist.

³⁾ Ambrozzi, phys.-chem. Untersuchungen der warmen Quellen in und um Töplitz. 1797.

und aus solchen analogen Gruppen auf ihre Entstehungsweise schließen zu können.

So zeigen alle tellurischen Wasser 1) gewisse Temperaturverhältnisse, die abhängig sind von den Wärmeverhältnissen der Erdschichten, welche sie durchflossen haben; 2) besitzen alle ein höheres spezifisches Gewicht als die atmosphärischen Wasser, aus denen sie entstanden; die spezifischen Gewichte der einzelnen sind unter einander verschieden und abhängig von der grösseren oder geringeren Menge fixer Substanzen, die sie gelöst enthalten und deren Art sowohl, als Menge bedingt ist durch den Charakter der Erd- oder Gesteinsarten, durch die sie ihren Ursprung genommen und aus denen sie dieselben aufgelöst haben; 3) enthalten alle grössere oder geringere Mengen von Gasen, wenigstens fehlt wohl keinem eine gewisse Menge freier Kohlensäure, wenn sie auch oftmals nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; 4) zeigen sie alle ein von dem reinen Wasser abweichendes Lichtbrechungsvermögen, und besitzen 5) je nach den in Lösung haltenden Bestandtheilen, Geschmacksverschiedenheiten, welche die Veranlassung zur Unterscheidung geworden sind von hartem und weichem Wasser, von süßem, salzigem und saurem Wasser.

Quellen, sowie Brunnenwasser zeigen hinsichtlich ihrer Temperatur bedeutende Verschiedenheiten, welche zwischen wenigen Graden über 0° und über 80° R. hinaus differiren. So entspringen die kältesten Quellen in der Nähe der Schneegränze und Gletscher, wie z. B. die Quellen der Tyroler Alpen, welche Ennemoser zwischen 2° und 5° R. bestimmte. Bischoff fand die Temperatur von 4 Quellen an der Gangecke des oberen Grindelwald-Gletschers = $2^{\circ},4 - 2^{\circ},07$ R. Dagegen besitzt das Wasser des Geysers auf Island, der heissesten bekannten Quelle, nach Krug v. Nidda's Beobachtungen, die einige Zeit nach einer Eruption angestellt wurden, eine Temperatur von 72° R.; nach Bunsen und Descloizeaux sogar die Temperatur von $127^{\circ},0$ R. Zwischen diesen Extremen kommen alle möglichen Temperaturen vor, haben z. B.

die Petersquelle am Kaukasus . . .	90°	C. nach Hermann,
Aigues-chaudes in Frankreich . . .	$87^{\circ},5$	C. » Berthier,
Karlsbad in Böhmen	$73^{\circ},8$	C. » Preufs,
Baden in Baden	$67^{\circ},5$	C. » Költreuter,
Lenk in d. Schweiz	30°	C. » Ebel,
Pfäfers " " "	$37^{\circ},5$	C. » Capeller,
Liebenzell in Württemberg	$23^{\circ},8$	C. » Sigwart,
Nenndorf in Hessen	$11^{\circ},3$	C. » Wöhler,
Porlaquelle in Schweden	$7^{\circ},4$	C. » Berzelius,
Schmordai in Russland	$3^{\circ},8$	C. » Blumer,

Je nach diesen Temperaturverschiedenheiten unterscheidet man heisse und warme Quellen oder Thermen im engeren Sinne von $+30^{\circ}$ C. und darüber,

laue Quellen zwischen	$+30^{\circ}$ C. und 20° C.,
kühle " " "	$+20^{\circ}$ C. " 15° C.,
kalte " " "	$+15^{\circ}$ C. " 0° C.

Die Ursache dieser verschiedenen Temperaturen findet sich in den eigenthümlichen Wärme- und Temperaturverhältnissen unseres Erdkörpers, dessen feste Kruste zweierlei Arten, wenn man so sagen kann, von Wärmeverhältnissen darbietet, die eine dieser beiden Arten erstreckt sich

auf die oberen Schichten der Erdrinde, und ist bedingt durch die mit dem Wechsel der Jahreszeiten verknüpften Temperaturwechsel der Luft, und zwar der Art, dass die jährlichen Wechsel derselben auf die Temperatur der oberen Schichten der Erdrinde bis zu einer Tiefe von 63 F. und darüber einwirken, und bei 155 — 160 F. ganz verschwinden¹⁾, während die täglichen Temperaturwechsel nur bis zu einer Tiefe von 1', höchstens bis zu einigen Fufszen unter günstigen Verhältnissen wahrgenommen werden.

Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass in tiefen Schichten und Bohrlöchern eine Zunahme der Temperatur mit der Tiefe stattfindet, dergestalt, dass sie 1° für ungefähr jede 115 Fufs beträgt, sobald die Gränze überschritten ist, bis zu welcher die jährlichen Temperaturwechsel influiren. Betrachtet man nun die feste Erdoberfläche als den durch Erkalten erstarrten Theil einer früher feurig-flüssigen Masse, der die noch nicht erstarrten glühenden Massen umschliesst, so wird die Temperaturzunahme nach dem Inneren der Erde hin auch in dem Maafse rascher und bedeutender seyn, je mehr man sich diesen glühenden Massen nähert. Gesetzt den Fall aber, die Wärmezunahme nach dem Inneren der Erde wäre stets für jede 115 Fufs 1 Grad, so würde in einer Tiefe von 115000 F. schon eine Temperatur von 1000 Grad herrschen, nach Davy's und Daniell's Versuchen²⁾ etwa die mittlere der flüssigen Lava, mithin eine Hitze, aus der sich alle die Wärmeercheinungen, die aus dem Inneren der Erde auf die Oberfläche kommen, erklären lassen; und es liegt in dieser inneren Wärme die zweite Art der Erwärmung der Erdschichten, nämlich derjenigen, die tiefer als 160 F. liegen, begründet.

Wenngleich nun bei diesen allgemeinen Verhältnissen locale Verschiedenheiten stattfinden, wie es in vulkanischen Gegenden der Fall ist, wo der Heerd der inneren Erdwärme der Oberfläche näher gerückt ist, so kann dies der allgemeinen Annahme einer kältesten Erdschicht in einer Tiefe von circa 200 Fufs, deren Temperatur ungefähr constant 4,4° ist, keinen Abbruch thun, und diese Anordnung der Temperaturverhältnisse im Erdinneren reicht dann vollkommen aus, die verschiedenen Temperaturen der Quellen zu erklären, ohne dass man gezwungen ist, den Grund der Erwärmung von Quellen in durch großartige chemische Processe entwickelten Wärmemengen zu suchen³⁾. Man hat zwar Beispiele, dass durch Erdbrände warme Quellen entstanden sind, wie auf dem Planitzer Stollen bei Zwickau und zu Holdenstedt bei Eisleben, doch sind diese Fälle als durch locale Zufälligkeiten herbeigeführte zu betrachten. Ebenso hat Bischoff durch seine Versuche⁴⁾ bewiesen, dass eine Erwärmung der Quellen durch Absorption von Kohlensäure und die dadurch freiwerdende latente Wärme nicht wohl denkbar, und dass ebenfalls die Annahme Anglada's⁵⁾, sie

¹⁾ Bischoff, die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers.

²⁾ Schweigger's Journal. Bd. XXXII. 499. Journ. of Sc. Bd. XXXIII. Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXXVIII. 138.

³⁾ Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXIV.

⁴⁾ Bischoff's oben angef. W.

⁵⁾ Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXIV.

seyen aus elektromotorischen Einwirkungen zu erklären, nicht haltbar sey.

Es sind nun aber nicht nur die Temperaturen verschiedener Quellen verschieden, sondern die einen Quellen zeigen zu verschiedenen Zeiten des Jahres verschiedene Temperaturen, so sind z. B. die Differenzen zwischen Maximum und Minimum der jährlichen Temperaturschwankungen:

bei der Meinberger Schwefelquelle	= 10°,19,
» dem Brunnen in Tübingen	= 9°,0,
» der Meinberger Quelle im Stern	= 5°,25,
» dem Brunnen auf den Münsterplatz in Basel	= 4°,32,
» » Michaelschacht der Soolquelle in Werl	= 4°,11,
» » Blömlis Brunnen in Basel	= 3°,36,
» » Lenkbrunnen in Düsseldorf	= 2°,68,
» » Louisenbrunnen bei Berlin	= 0°,24,

während andere das ganze Jahr hindurch constant ihre Temperatur behalten, und zeigen sich bei diesen auch Differenzen, so sind diese doch gegen die der nicht constanten verschwindend klein. Diese Temperaturveränderungen der Quellen stehen im Zusammenhang mit der Tiefe und der Erdoberfläche, in der sie fließen, mit ihrer Ergiebigkeit und dem Wärmeleitungsvermögen der Erdschichten, in denen sie fließen, und zwar dergestalt, dass diejenigen Quellen, deren Temperatur zu verschiedenen Zeiten des Jahres verschieden ist, als denjenigen Schichten der Erdrinde angehörig zu betrachten sind, auf welche die jährlichen Temperaturwechsel der Atmosphäre noch influiren, und welche also auch diesen Einflüssen gemäß erwärmt werden müssen. Es correspondiren daher auch bei diesen Quellen die mittleren Temperaturen derselben sehr häufig mit denen der Luft ¹⁾, z. B.

	mittlere Q. T.	mittlere Lufttemp. ²⁾
für London	= 8°,45	= 8°,96.
für Edinburg	= 6°,66	= 6°,97.

Diese Quellen werden also von denjenigen Meteorwassern gebildet werden, die höchstens bis zu einer Tiefe von einigen 100 Fussen durch die Schichten der Erde hindurchfiltriren und dann wieder zu Tage treten.

Correspondiren nun aber die Mittel der nicht constanten Temperaturen der Quellen mit den Mitteln der Lufttemperatur der Orte, an denen sie entspringen, so müssen die Temperaturen der hinsichtlich ihrer Wärme constanten Quellen höher seyn, als das jährliche Mittel der Lufttemperatur an dem Orte ihres Entspringens, und die constant temperirten Quellen zeigen wirklich eine höhere Temperatur als die Mitteltemperatur, welche sich aus den jährlichen Veränderungen der Lufttemperatur der resp. Orte ergibt. Diejenigen Schwankungen, die bei diesen Quellen mit constanter Temperatur sich zeigen, sind um so geringer, je heißer solche Quellen sind, und bei den weniger warmen hängen sie, ebenso wie es bei denen mit constanter Temperatur der Fall ist, von der Schnelligkeit, mit der sie die oberen Schichten der Erde durchfließen, von der Masse, mit der sie ausströmen, und von der Wärmeleitfähigkeit ³⁾ der

¹⁾ Bischoff, Wärmelehre. S. 44.

²⁾ Roebuch — Transactions.

³⁾ Erdschichten und Gesteinsmassen, die reich an Erzgängen sind, leiten z. B. die Wärme besser als solche bei denen sie fehlen.

Erdschichten, durch die sie fließen, ab. — Alle diese Quellen mit constanten Temperaturverhältnissen der zuletzt besprochenen Art erhalten ihre eigenthümliche Wärme von dem Erdinneren, unabhängig von der, von außen der Erdrinde zugeführten Wärme. Ihre Temperatur wird daher im Allgemeinen um so höher seyn, je tiefer sie dem Schoofse der Erde entsteigen, oder besser, je näher die Wassermengen dem Herde der vulkanischen Thätigkeit im Inneren gewesen sind¹⁾. Diese Quellen sind es nun ebenfalls, die mit dem Namen *Thermen* belegt werden, und man hat also hierunter nicht nur die obenerwähnten sogenannten heißen und warmen Quellen über 30° C. zu verstehen, sondern der Ausdruck *Thermen* bezeichnet viel allgemeiner diejenigen der Erde entquellenden Wasser, die eine constante, die mittlere Lufttemperatur des resp. Ortes ihres Entspringens um ein Geringes oder Bedeutendes übersteigende Temperatur zeigen; es ist aber nicht möglich, den Begriff durch positive Zahlenwerthe zu begränzen, da die mittleren Lufttemperaturen in zwiefacher Weise auf der Erdoberfläche sich abändern²⁾; einmal nehmen sie ab vom Aequator nach den Polen mit zunehmender geographischer Breite, und zweitens mit der Elevation über das Niveau des Meeres, so dass eine Quelle an dem Aequator und im Niveau des Meeres gelegen, um zu den *Thermen* zu gehören, eine constante Temperatur von über +28° C. haben müsste, während am Cap Horn schon eine constante Temperatur, die nur +0,1 C. übersteigt, hinreicht, um eine Quelle den *Thermen* zurechnen zu können. So würde eine Quelle, unterm 45. Grade nördlicher Breite und im Niveau des Meeres gelegen, eine Temperatur von +13,7 Grad zeigen müssen, um *Therme* zu seyn, während auf dem St. Gotthardt unter derselben geogr. Breite, aber 4848 Fufs über dem Meere, schon eine Temperatur von —1,0 C. hinreichen würde. Nur unter ein und derselben Isotherme also würde es eine Temperatur geben können, die als gemeinschaftliches Minimum für alle unter dieser Linie entspringenden, den *Thermen* zuzählenden Quellen betrachtet werden könnte.

Es kommen aber auch bei den ganz constanten *Thermen* Temperaturveränderungen vor, die indessen nichts mit den jährlichen Temperaturwechseln gemein, sondern ihren Grund in Verhältnissen im Inneren der Erde haben, und die gewöhnlich in einer mit einer gewissen Regelmäßigkeit fortschreitenden Ab- und Zunahme der Temperatur der Quellen im Laufe von Jahrzehnten bestehen.

Es bleibt nun noch der Fall übrig, wo Quellen im Mittel ihrer Temperatur kälter als die Mitteltemperatur der Luft an dem Orte ihres Entspringens sind, wie dies bei solchen der Fall ist, die aus Gletschereise, oder doch sonst auf hohen Bergen ihren Ursprung nehmen und an tieferen Orten zu Tage treten. Es erklärt sich dies aus demselben Princip; wie die Wärme der *Thermen*, bringen diese aus größeren Tiefen Wärmemengen mit, die die oberen periodisch erwärmten und erkälteten Erdschichten nicht zu absorbiren vermögen; so bringen die aus bedeutenden

¹⁾ Ueber die hier stattfindenden Ausnahmen und eintretenden Modificationen und ihre Ursachen vergl. Bischoff's oft angeführtes Werk über die Zunahme der Wärme nach dem Erdinneren.

²⁾ Bischoff, Lehrbuch der chemischen Geologie.

Höhen kommenden Quellen an die tieferen Orte Kälte mit, und können durch die wärmeren Erdschichten, während ihres Laufes durch sie hindurch, nicht so weit erwärmt werden, dass ihre mittlere Temperatur der des Klimas des Ortes, an dem sie zu Tage treten, gleich kommt.

Die Vermuthung, oder vielmehr der Glaube, dass die Wärme der Thermen eine andere Species von Wärme sey, als jede durch eine beliebige andere Wärmequelle erzeugte höhere Temperatur, sowie ferner, dass die durch die Erdwärme erwärmten Wasser sich weniger rasch abkühlten, als die auf jede andere Weise erwärmten, ist durch die das Gegentheil bezeugenden Versuche von Longchamps, Steinmann, Reufs, Gmelin, Struve u. A. widerlegt worden¹⁾.

Gasförmige Bestandtheile. — Die kalten sowohl wie die warmen Quellen bringen eine Quantität von Gasen mit sich aus der Erde, deren Menge entweder so klein ist, dass sie dieselben bei ihrem Hervorquellen absorbirt zurückhalten und sie erst durch Kochen oder anderweitige Veränderung des auf ihnen lastenden atmosphärischen Druckes, z. B. unter dem Recipienten der Luftpumpe, entweichen lassen²⁾, oder ihr Reichthum an Gasen ist so bedeutend³⁾, dass sie denselben nur in beträchtlicher Tiefe, wo die oberen Wassermengen auf die unteren noch einen Druck von vielen Atmosphären ausüben, zurückzuhalten im Stande sind, und dann bei weiterem Aufsteigen, Gasmengen aus sich entweichen lassen, in dem Maasse, als der auf ihnen lastende Druck die Bedingungen zur Condensation und Absorptionsfähigkeit modificirt (vergl. Art. Absorption Bd. I.). Daraus erklärt sich z. B. die Entwicklung ganz ungeheurer Mengen von Kohlensäure aus gewissen Quellen; so betrug die einem der an Kohlensäure reichsten Sauerlinge entweichende Menge dieses Gases, zusammen mit derjenigen Menge, welche absorbirt zurückgehalten wurde, das 5,3fache Volum des Wassers (Bischoff). Eine Wassersäule von 170 F. Höhe würde schon einen hydrostatischen Druck von fast 6 Atmosphären ausüben, unter diesem Druck aber würde auch fast die ganze Menge des Gases vom Wasser absorbirt zurückgehalten werden können. Nun ist aber alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Wasser aus weit größeren Tiefen als 170 F. kommen, oder dass wenigstens in größeren Tiefen Kohlensäureströmungen von viel größerer Dichtigkeit in den Canälen zu den Wassern treten, in denen die letzteren aufsteigen, welche Kohlensäureströmungen bei solcher Massenhaftigkeit jedenfalls unter vulkanischem Einfluss in bedeutenden Tiefen erzeugt wurden, so dass sie, hier einen Ausweg findend, durch die aufsteigende Wassersäule hindurch entweichen⁴⁾.

Das Mengenverhältniss der mit dem Wasser der Erde entsteigenden Kohlensäure ist bei den verschiedenen Wassern höchst verschieden, oftmals so gering, dass die Kohlensäuremenge nur hinreicht, die in dem Wasser vorhandenen kohlensauren Erden als Bicarbonate gelöst zu erhalten, oftmals

¹⁾ S. den Art.: Künstliche Mineralwasser.

²⁾ Die meisten Brunnen-, Trink- oder süßen Wasser, sowie die Wasser der Flüsse und Meere etc.

³⁾ Die Quellen mit bedeutendem Kohlensäuregehalt, Selters, Vals, Kissingen, und viele andere.

⁴⁾ Vergl. die Versuche Bischoff's über das Verhalten des Gases zum Wasser, beim Ausströmen eines unter mehrfachem Atmosphären-Druck befindlichen und mit Kohlensäure gesättigten Wassers; in dessen Würmelehre des Inneren unserer Erde. S. 329.

so bedeutend, dass, wie schon vorher bemerkt, ein Druck von vielen Atmosphären erforderlich wäre, um die ganze Menge in dem Wasser zurückzuhalten¹⁾, und so bieten sich auch die bedeutendsten Verschiedenheiten hinsichtlich der in den Wassern unter unseren gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen absorbirt zurückgehaltenen Kohlensäuremengen dar, wie ein Blick auf die Kohlensäurebestimmungen in dem hierunter folgenden tabellarischen Verzeichnisse von Mineralwasseranalysen er giebt. Man bezeichnet die an Kohlensäure reicheren Wasser im Allgemeinen mit dem Namen »Säuerlinge«, während dieser Begriff im engeren Sinne noch Modificationen erleidet.

Das Vorkommen solcher an Kohlensäure und kohlensaurem Natron reichen Quellen zeigt sich vorzüglich in der Nähe von vulkanischen Gegenden und Gebirgszügen, wenn auch solcher, deren Thätigkeit schon seit Jahrtausenden erloschen ist²⁾, und bleibt darum wohl kein Zweifel darüber, dass die Kohlensäure das Product tiefer unterirdischer Wirksamkeit ist. Einige Beispiele für die Wahrscheinlichkeit solcher Kohlensäureentwicklung mögen hier folgen: Bischoff fand, dass sich aus geschmolzenem Basalt Kohlensäure entwickle, wenn er ohne Druck erkalte, und schloss daraus, dass sie durch sein Erkalten unter starkem Drucke darin zurückgehalten sey, übereinstimmend mit Hall³⁾, welcher gezeigt hatte, dass kohlensaurer Kalk unter einem Drucke von 80 Atmosphären schmelzen könne, ohne seine Kohlensäure zu verlieren. Fänden nun noch solche Bildungen von Basalt und ähnlichen Gesteinen auf Kosten kohlensauren Kalkes und anderer Gesteine im Inneren der Erde statt, so würden daraus auch beim Erkalten, durch sich bildende Spalten, Kohlensäureentwicklungen entstehen, und er hat berechnet, dass ein Basaltkegel von 2500 Fufs Höhe, wie sie z. B. die Hohe Acht in der Eifel etwa seyn würde, bei seiner Entstehung eine Kohlensäuremenge liefern könne, die im Stande wäre, eine Gasentwicklung 837086 Jahre hindurch in einer Ergiebigkeit von 1825000 Cub.-Fufs (die Ergiebigkeit der Gasentwicklung der Quellen des Brohlthales) jährlich zu unterhalten⁴⁾. —

Tritt zu kohlensaurem Kalke in anfangender Glühhitze, bei welcher er seine Kohlensäure noch nicht entlässt, Wasserdampf, so entweicht die Kohlensäure rasch. Struve hat diese Art der aus kohlensaurem Kalke durch Wasserdämpfe in anfangender Glühhitze ausgetriebenen Kohlensäure stets von einem geringen Gehalte an Schwefelwasserstoffgas begleitet gefunden. Die Bedingungen zu einer solchen Kohlensäure-Erzeugung im Erdinneren sind gegeben, und dass auf diese Weise Kohlensäuremengen wahrscheinlich entstehen, dafür spricht das häufige Zusammenauftreten von Kohlensäure und Wasserdämpfen, die in diesem Falle meistens von geringen Mengen Schwefelwasserstoffgas, analog der Struve'schen Bemerkung, begleitet sind, wie man dies bei den Kohlensäure-Entwicklungen auf Island und denjenigen der Vulkane am Aequator in Amerika antrifft⁵⁾.

¹⁾ So betragen z. B. nach einer ungefähren Schätzung die Kohlensäureexhalationen aus den Quellen und Mofetten in den Umgebungen des Laacher Sees täglich etwa 5 Millionen Cubikfufs oder 600000 Pfund. Schweigger's Journ. Bd. LVI, 147.

²⁾ Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen, S. 161.

³⁾ Transaction of the Royal Society of Edinbourg. 1804.

⁴⁾ B. Wärmelehre des Inneren der Erde. S. 323.

⁵⁾ Boussingault, Annales de Chim, et de Phys. Janvier 1851.

Ferner sind saure Gase, wie Chlorwasserstoffgas, schwefligsaures Gas, nicht selten Begleiter von vulkanischen Eruptionen, und auch oftmals selbstständige vulkanische Producte; ihr Vorhandenseyn im Erdinneren ist also nicht zu bezweifeln, und sie können durch Zersetzung kohlenäurereicher Fossilien möglicher Weise auch sehr wohl Kohlensäure-Entwicklungen bewirken. Jedoch sind Kohlensäure-Entwicklungen und die Quellen, aus denen Kohlensäure in die Wasser übergeht, namentlich bei den an Kohlensäure ärmeren, gewiss noch häufiger, und nicht immer durch diese großen Prozesse bedingt; so werden die obersten Erdschichten, in denen beständig durch die Zersetzung organischer Stoffe Kohlensäurebildung vor sich geht, gewiss genug dieses Gases enthalten, um diejenigen Wasser mit geringerem Gehalte an Kohlensäure, die nicht mit tieferen Gasquellen communiciren, damit zu versorgen; so bildet sich ferner, nach Struve¹⁾, auch auf nassem Wege Kohlensäure, wenn man Basalt, Granit oder Klingstein mit einem verhältnismäßigen Antheil an kohlensaurem Kalk und Wasser kocht, während andererseits sich der Kalk mit Kieselerde zu neuen Silicaten verbindet, und hält Struve diese Art der Entstehung auch in der Natur oftmals da für wahrscheinlich, wo die Kohlensäure-Entwicklungen nicht so massenhaft und darum weniger stürmisch in den Quellen auftreten. Am allerunwahrscheinlichsten ist die Annahme einer Kohlensäurebildung durch unterirdische Verbrennungen auf Kosten der Luft, da dann mit dem kohlen-sauren Gase zum wenigsten das vierfache Volumen an Stickgas auftreten müsste, wogegen alle Beobachtungen sprechen.

Demohngeachtet ist das Stickgas ein nicht ungewöhnlicher Begleiter und Bestandtheil der den Quellen eigenen Gase. Aber sowohl die Quantitäten dieses Gases, wie die des häufig mit dem Stickstoff gleichzeitig neben Kohlensäure auftretenden Sauerstoffs, sind im Verhältniss zu den enormen Quantitäten Kohlensäure, die durch die Quellen dem Erdinneren entführt werden, höchst gering, jedoch liegt es in der chemischen Natur des Sauerstoffs, vermöge welcher er zum Eingehen in chemische Verbindungen so sehr geneigt ist, sowie in dem Mischungsverhältniss, wonach beide, Stickstoff und Sauerstoff, die atmosphärische Luft bilden, begründet, dass er in noch geringerer Menge als der Stickstoff unter den Gasen der Quellen angetroffen wird. Beide gelangen aller Wahrscheinlichkeit nach mit den atmosphärischen Wassern, von diesen als Luft absorhirt, in das Erdinnere, auf dem Wege durch die Schichten der Erdrinde wird der Sauerstoff von leicht oxydirbaren Stoffen — nur der Menge von kohlen-sauren Eisenoxydulhydrat zu gedenken —, zum größten Theile oder ganz absorhirt, während der indifferente Stickstoff wieder mit den Wassern an die Erdoberfläche gelangt.

Es kommen aber auch Fälle vor, wo das Verhältniss von Sauerstoffgas und Stickstoff in den Quellen demjenigen, in welchem sie die Luft constituiren, gleich ist, so fand Bischoff²⁾ in dem Mineralwasser des Fehlenbors:

in 100 Thln. — 78,9 Stickstoff und 21,1 Sauerstoff;
in dem Heppinger Mineralwasser:
in 100 Thln. — 77,778 Stickstoff und 22,222 Sauerstoff.

¹⁾ Struve, die künstlichen Mineralwasser. Bd. II. S. 64.

²⁾ Lehrbuch der chem. und physik. Geologie.

Außer diesen Gasen finden sich in den Wassern noch Kohlenwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas, ersteres in geringer Menge und selten, doch giebt es, nach Lewis Buck, in dem Staate New-York in Nordamerika einige Quellen, die sehr reich an Kohlenwasserstoffgasen seyn sollen; so enthält ferner die Adelhaidquelle bei Heilbronn in 100 C.-Z. Wasser 4 C.-Z. von diesem Gase, und sein Vorkommen ist vielleicht verbreiteter, als man bis jetzt beobachtet hat.

Eine wichtigere Rolle unter den Gasen der Mineralwasser spielt das Schwefelwasserstoffgas, dessen Vorkommen eine eigene Gattung der Mineralwasser, die sogenannten Schwefelwasser, bedingt. Dieses Gas findet sich ungemein häufig den übrigen Gasen der Quellen beigemischt, aber wohl fast in den meisten Fällen in sehr geringen Mengen, und auch selbst da, wo seine Menge das Bereich der Spuren übersteigt, kann man den Gehalt der Wasser an diesem Gase, den anderen und namentlich der Kohlensäure gegenüber, nur als gering bezeichnen. Die an Schwefelwasserstoff reichsten Wasser zeigen kaum einen Gehalt von 0,5 Volumtheilen, und das Vorkommen dieser selbst ist selten; die meisten zeigen einen Gehalt von 0,0625 — 0,0156 Vol., wie die Wasser von Weilbach, Eilsen, Nenndorf, Schinznach u. a., ja die so berühmten Quellen von Aachen, Burtscheid nur einen Gehalt von 0,005 bis 0,01¹⁾. In den meisten Fällen ist das Schwefelwasserstoffgas der Begleiter solcher Quellen, die reich an schwefelsauren Salzen sind, und erklärt sich dann sein Entstehen aus diesen durch Einwirkung von organischen Stoffen auf sie, Bildung von Schwefelverbindungen der Erden und Alkalien und Zersetzung dieser durch Kohlensäure, wie Wöhler²⁾ diese Entstehung in Betreff des Schwefelwasserstoffs im Nenndorfer Wasser darzulegen sucht; und so erklärt auch Bischoff bei Quellen von offenbar vulkanischem Ursprung, denen von Aachen und Burtscheid, die von ihnen mitgeführten Schwefelwasserstoffmengen als durch die unter dem Einfluss kohlehaltiger Substanzen entstandene Bildung von Schwefelverbindungen der Erden und Alkalien, und die Zersetzung derselben durch Kohlensäure veranlasst. Die Schwefelwasser besitzen den dem Schwefelwasserstoff eigenen Geruch in hohem Maasse und geben dadurch ihren Gehalt an diesem Gase oftmals schon auf weite Entfernung zu erkennen; sie unterscheiden sich aber im Uebrigen, außer durch den Gehalt an diesem Gase, wesentlich nicht von anderen Wassern, z. B. den Sauerlingen, denen sich manche, die gleichzeitig einen nicht unbedeutenden Kohlensäuregehalt besitzen, unmittelbar anreihen lassen.

Von allen Gasen, welche mit den Wassern der Quellen oder auch als Mofetten, die gewissermaassen ebenfalls hierher gehören, dem Inneren der Erde entsteigen, ist die Kohlensäure das einzige, welches in so enormen Massen auftritt; sie ist es sehr häufig, welche den Wassern den Charakter eines Mineralwassers im engeren Sinne ertheilt, nämlich den einer Heilquelle; sie ist aber nicht nur integrirender Bestandtheil, sondern hat als solcher auch unzweifelhaft auf die Bildung und Constitution der Mineralwasser den entschiedensten Einfluss, wie Struve dieses dargelegt und wie die durch sie gelösten Carbonate der Erden und Metalloxyde jeden Augenblick bewähren.

¹⁾ Bischoff, Annalen der Physik. Bd. XXXII. S. 244.

²⁾ Die Schwefelwasser zu Nenndorf chemisch, physikalisch und medicinisch dargestellt von Wöhler und d'Oleire.

Feste Bestandtheile. — Wird ein Mineralwasser gekocht, so entweichen zunächst die Gase, und es tritt in vielen Fällen schon während dieses Vorganges eine Abscheidung von festen unorganischen Stoffen ein, die Abscheidung von kohlen-sauren Erden oder Metalloxyden und einiger anderer Verbindungen, deren Lösungsmittel die freie Kohlensäure war; tritt aber eine solche Ausscheidung fixer Stoffe hierbei nicht ein, so bleibt unter allen Umständen ein daraus gebildeter Rückstand, nach dem Verdampfen der Wasser zur Trockne.

Der Ursprung einerseits und die unorganischen Bestandtheile der Wasser andererseits bestimmen den Begriff von Mineralwassern; die festen Bestandtheile, die sie gelöst enthalten, bieten die Anhaltspunkte für die Erklärung ihrer Bildung und die Unterscheidung gewisser Gruppen, welche Gruppen durch die in ihnen vorherrschenden Salze der einen oder anderen Art, als Bittersalz, Gyps, Glaubersalz, Kochsalz, Eisencarbonate, Natroncarbonate u. s. f. charakterisirt und demgemäss mit verschiedenen Benennungen, als Bitterwasser, Gypswasser, Glaubersalzwasser, Salzwasser, Soolen, Stahlwasser, Natronsäuerlinge u. s. f. belegt werden. Die festen Bestandtheile, welche diese Salze constituiren, sind dieselben, welche in den mannigfachsten Verbindungen die feste Erdrinde zusammensetzen, Alkalien, Erden, Metalloxyde, verbunden mit Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Chlor, Jod, Brom, Fluor u. a. m. — In der Art, wie diese Substanzen die feste Erdrinde zusammensetzen, enthalten auch die Mineralwasser dieselben, mit Rücksicht auf den Grad ihrer Verbreitung und die grössere oder geringere Löslichkeit der Verbindungen, in grösseren oder geringeren relativen Mengen gelöst, so dass man sie als die wahren Repräsentanten aller der Gesteins- und Erdarten betrachten kann, durch die sie ihren Weg genommen haben, ehe sie als Quellen der Erde entsprangen: so scheinen gewisse Quellen und Mineralwasser auf das Engste mit gewissen Formationen der Erdrinde im Einklange zu stehen und ihr Vorkommen durch das Vorhandenseyn solcher Verhältnisse bedingt und mit ihnen verknüpft zu seyn, wie dieses Bischoff¹⁾ in Rücksicht auf die an Natron und Kohlensäure reichen Quellen in Deutschland nachzuweisen gesucht hat, deren Vorkommen nur in der Nähe von vulkanischen Gebirgszügen stattfindet, wie in der Nähe der Eifel, des Siebengebirges, des Westerwaldes, Taunus, Meissners, der Rhön, des Fichtel- und Erzgebirges, des böhmischen Mittelgebirges und des Riesengebirges, und deren Natrongehalt von dem in diesen vulkanischen Gebirgsmassen enthaltenen Natron herrührt, — Struve²⁾ war der Erste, dem der directe Nachweis der Beziehungen zwischen einem Mineralwasser und dem Boden seines Entspringens, durch seine Versuche mit dem Biliner Klingstein gelang, womit er durch Behandeln dieses Minerals nach einander mit Wasser und kohlen-saurem Wasser in einem eigends dazu construirten Apparate, — womit er unter einem gewissen Drucke die physischen Vorgänge in der Natur bei der Bildung der Mineralwasser möglichst wiederzugeben im Stande war —, Resultate erhielt, die ihn zu dem Schlusse führten, »dass die Entstehung von Mineralwassern ein Lösungsprocess im grossartigsten und eigenthümlich gestalteten Style sey,« dass die Kohlensäure bei diesen Lösungen ein sehr wirksames Agens sey, und

¹⁾ Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen.

²⁾ Struve, die künstlichen Mineralwasser. Bd. II, S. 36 u. ff.

ihr Fehlen oder Vorhandenseyn sehr große Unterschiede betreffs der Reichhaltigkeit gewisser Substanzen und dadurch eine Charakterschiedenheit sich sonst ähnlicher Wasser veranlassen könne, die in dem Verhältniss der gelösten Erden zu den leichter löslichen Salzen beruhe. Die Wasser von Marienbad und Eger z. B., bieten trotz der Verschiedenheit, die sie hinsichtlich der Verhältnisse der gelösten Erden zu den gelösten Salzen der Alkalien, sowie aller gelösten Substanzen zu den resp. lösenden Wassermengen zeigen, in Bezug auf die gelösten Natronsalze nach Struve¹⁾ eine merkwürdige Uebereinstimmung, indem:

100 Thle. der Natronsalze bestehen:

	in dem Kreuzbr. v. Marienbad aus:	in dem Franzensbr. v. Eger aus:
Schwefelsaurem Natron	65,94	66,30.
Chlornatrium	20,67	20,69.
Kohlensaurem Natron	13,38	13,00.

Die Resultate, welche Struve erhielt, waren Lösungen von Salzen in kohlensaurem Wasser, die eines Theils mit den Bestandtheilen des Klingsteins übereinstimmten, anderen Theils aber dem Biliner Sauerbrunnen congruent waren, wenn $3\frac{3}{4}$ Pfd. Klingstein unter einem Drucke von $\frac{3}{4}$ Atmosphären mit 16 Unzen kohlensäurehaltigen Wassers ausgelaugt wurden, wie die vergleichenden Analysen beider Wasser zeigen.

Namen der einzelnen festen Bestandtheile.	In 16 Unzen.	
	Klingstein- Wasser.	Biliner Sauer- brunnen.
	Grane.	Grane.
Kohlensaures Natron	21,974	22,732
Chlornatrium	1,936	2,884
Schwefelsaures Kali	1,670	1,735
Schwefelsaures Natron	4,859	6,171
Kieselsäure	0,512	0,355
Kohlensaurer Kalk.	4,480	3,066
Kohlensaure Magnesia	1,126	1,196
Kohlensaurer Strontian Phosphorsäure Metalloxyde	} sind ebenfalls als vorhanden mit Sicherheit anzunehmen.	

In derselben Weise lieferten die Mergel von Saidschütz und Püllna, den dort erzeugten Bitterwassern analoge Producte; Basalt vom Plattenberge bei Eger, Basalt von Padhora bei Marienbad, Feldspathporphyr von Töplitz lieferten Wasser, deren Bestandtheile dieselben waren, wie die, welche in den Wassern von Eger, Marienbad und Töplitz gefunden werden. Wendet man diese Erfahrungen auf die Bildung der Wasser im Inneren der Erde an, und berücksichtigt dabei noch die Mitwirkung der nach der Tiefe zunehmenden Temperatur, so kann wohl kaum ein Zweifel bleiben, welches Materials die Natur sich zur Dar-

¹⁾ Im o. a. W. S. 71.

stellung der Mineralwasser bedient. Indessen spricht doch auch die Erfahrung dagegen, dass eine höhere Temperatur die Gesamtmasse fester Bestandtheile erhöhe; producirt zwar der Karlsbader Sprudel, eine der an Wasser sowohl, wie an Salzen reichsten Quellen, jährlich etwas über 25 Millionen Pfunde an trockenen Salzen, so giebt es doch auch heisse Quellen, wie die von Gastein und Pfäfers, die resp. 0,0338 Proc. und 0,0325 Proc. fester Bestandtheile, weniger als die meisten und gewöhnlichen süßen Trinkwasser enthalten.

Höhere oder geringere Grade von Verwitterungen, Zustände von größerer Massenhaftigkeit oder Zertrümmerung der Gesteinsmassen, Ablagerungen in größerer oder geringerer Mächtigkeit von durch ihre ganze Masse hindurch gleichartigen Fossilien, als kohlenaurer Kalk, Dolomit, Gyps, Salzstöcke u. s. f., werden natürlich nicht ohne Einfluss auf die Quantität der in den Wassern gelösten Bestandtheile bleiben, da diese Fossilien schon als solche leicht, und in verhältnissmäßig reichlicher Menge von kohlensaurem, sowie auch die letzteren schon von reinem Wasser ohne Beihülfe der Kohlensäure gelöst werden können, während andere Gebirgs- und Gesteinsarten, die aus härterem Material und unlöslichen Verbindungen bestehen, z. B. Silicate, wie die Granite, Basalte, Prophyre, Klingsteine, Thonschiefer, durch den Einfluss von Kohlensäure und Wasser eine Art der Zersetzung erleiden müssen, indem das Lösungsmittel aus ihnen eine größere Menge des am leichtesten löslichen Bestandtheils, z. B. Natron, und nur eine geringe Menge des schwerer löslichen Bestandtheils, z. B. Kieselerde, auflöst, so dass in diesem Falle dann ein neues Natronsilicat entsteht. Es variiren daher die Gesamt-Mengen fester Bestandtheile auch in hohem Grade in den verschiedenen Wassern, so dass man Wasser antrifft, deren Gehalt an fixen Bestandtheilen nahe zu $= 0$ zu erachten ist; z. B. das Wasser von Loka in Schweden, nach Berzelius das reinste bekannte Wasser, enthält in 1 schwed. Kanne 0,0276 Gran fester Bestandtheile, während man anderer Seits wirkliche concentrirte Salzlösungen, wie es einige erbohrte Soolen sind, findet.

Alle unorganischen Bestandtheile, wenn sie nur in irgend einer in kohlensaurem Wasser löslichen Form aufzutreten im Stande sind, können daher als integrirende Theile eines Mineralwassers vorkommen, und es sind auch, bis auf wenige Ausnahmen, fast alle elementaren Grundstoffe, allerdings in sehr relativen Mengenverhältnissen, durch die vielfachen Analysen darin gefunden worden. — Ueber die Auffindung, Bestimmung und Zusammenstellung der einzelnen Stoffe geben die verschiedenen analytischen Methoden die bestimmten Nachweise (s. Mineralwasseranalysen, Artikel Analyse dieses Werkes, Bd. I.); jedoch kann darüber nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob sich die einzelnen Salze, so wie sie die Analyse berechnet hat, neben einander in einem Wasser befinden, oder ob die vorhandenen Stoffe zu zweien, dreien oder noch größerer Anzahl zu Verbindungen zusammengetreten sind, ob sich jede Base in alle vorhandenen Säuren und jede Säure in alle vorhandenen Basen theilt, und nach was für Gesetzen diese Vertheilung und Anordnung geschieht. Wird aber die Menge eines Wassers, worin eine gewisse Anzahl von Bestandtheilen gelöst ist, durch Abdampfen verringert, so treten die dadurch ausgeschiedenen Stoffe in sehr bestimmten Verbindungen auf. Haben die gelöst gewesenen, zur Trockne verdampften, verschiedenen Salze ähnliche Löslichkeitsverhältnisse im Wasser, so wird die Herstellung der Flüssigkeits-

menge, wie sie vor dem Abdampfen war, hinreichen, die frühere Art der Verbindung der Stoffe wieder herzustellen.—Besitzen aber die zur Trockenheit gebrachten Bestandtheile einer Flüssigkeit sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse, enthielt diese Flüssigkeit Bestandtheile, die an und für sich schwer und nur unter gewissen Bedingungen darin löslich sind, wie z. B. kohlensaurer Kalk, Kieselerde, kohlensaure Eisenoxydverbindungen, phosphorsaure Erdsalze u. s. w., sind bei der Verdampfung Gase, Kohlensäure, entwichen, dann ist es durch Herstellung der früheren Verhältnisse, ursprüngliche Wassermenge und Wiedervereinigung mit den Gasen, selbst wenn Compression hinzutritt, nicht möglich, die früheren gelösten Verbindungen wieder zu erzeugen, und dies ist bei den meisten, vielleicht bei allen Mineralwassern der Fall. Sowie diejenigen Mineralien, aus deren Bestandtheilen die Wasser die ibrigen entnehmen, diese nicht in einer einfachen Nebeneinanderlagerung enthalten, sondern meistens in einer mehrfachen, gegenseitigen, nach bestimmten Gesetzen erfolgten Anordnung, so kann man die Verbindungen der Bestandtheile in einem Mineralwasser sich in ähnlichen, möglichst innigen gegenseitigen Verbindungen mit einander denken, die man, wenigstens in einzelnen Gliedern, als flüssige Mineralien betrachten kann¹⁾.

Eine solche Ansicht scheint noch dadurch an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen, dass Struve in Wassern, nach der oben angeführten Methode, aus verschiedenen Gesteinsarten dargestellt, das Verhältniss von einigen Basen zur Kieselsäure nach den Gesetzen der chemischen Proportionen geordnet fand, wie die Tabelle erweist.

Namen des Gesteins.	Erden in 16 Unz. Wasser.	Menge des Sauerstoffs der Säure.	Menge des Sauerstoffs der Base.	Verhältniss des Sauerstoffs	
				zu dem der Säuren	zu dem der Basen.
Gneis von Bilin.	1,093 SiO ₃	0,046	—	1 :	5
	1,246 CaO.CO ₂	—	0,197		
	0,143 MgO.CO ₃	—	0,027		
			0,224		
Thonschiefer von Eger.	0,091 SiO ₃	0,046	—	1 :	4
	0,902 CaO.CO ₂	—	0,152		
	0,198 MgO.CO ₂	—	0,039		
			0,191		
Klingstein von Engelhaus.	0,694 SiO ₃	0,349	—	1 :	1
	1,864 CaO.CO ₂	—	0,295		
	0,310 MgO.CO ₂	—	0,059		
			0,354		
Basalt von Padhora.	0,685 SiO ₃	0,342	—	1 :	3
	2,774 CaO.CO ₂	—	0,439		
	2,679 MgO.CO ₂	—	0,570		
			1,009		

Hiernach sind die Resultate der Analyse nicht als das Abbild der wirk-

¹⁾ Struve, die künstlichen Mineralwasser. II.

lichen Constitution eines Mineralwassers anzusehen, sondern sie dienen nur dazu, die verschiedenen Bestandtheile in einer gewissen Menge Wasser kennen zu lernen und durch die Erkenntniß der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse zu Schlüssen für die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Anordnung der Bestandtheile zu Verbindungen zu führen.

Die Salze der Alkalien und Erden, Verbindungen des Eisens, Mangans, der Thonerde, Kieselerde, Phosphorsäure sind so verbreitet, dass sie auch in keinem einzigen Wasser fehlen, und darin bald als kohlensaure, vorzüglich bei den Säuerlingen, bald als Salze aller möglichen Säuren Hauptbestandtheile bilden. Wie Jod und Brom in geringer Menge die Begleiter von Chlor und mit diesem integrirende Bestandtheile großer Salzlager sind, so finden sie sich auch in gleichem Verhältnisse in den Wassern. Dasselbe ist bezüglich der Erden mit dem Baryt und Strontian der Fall, während einzelne Körper seltener und immer nur in sehr geringen Mengen in den Wassern auftreten. Dabin gehören Verbindungen der Metalle, auf deren Anwesenheit in den Wassern man durch das Auftreten derselben in ihren Absätzen, Sintern und Tuffbildungen geleitet wurde; so wurde z. B. gefunden Arsen in den eisenhaltigen Ocherabsätzen und Sintern der Quellen von:

Alexisbad	von Rammelsberg, Bley und Dievel.
Cannstadt	» Walchner.
Ems	» demselben.
Karlsbad	» Blum und Leddin.
Liebenstein	» Liebig.
Pyrmont	» Walchner.
Rippoldsau	» demselben und Will.
Schwalbach	» demselben.
Steinach	» demselben.
Wiesbaden	» demselben, Figuiet, Will, Fresenius.
Wildungen	» Fischer.

Vornehmlich eisenhaltige Mineralwasser haben solchen Arsengehalt ergeben.

Silber soll nach Durocher, Malaguti und Sarzeaud¹⁾ im Meerwasser vorkommen, Kupfer in den Wässern von Fahlun in Schweden und im Rammelsberge bei Goslar in bedeutenden Mengen, aber spurenweise in verschiedenen Mineralquellen, als den Bitterwassern von Saidschütz in Gemeinschaft mit Zinn nach Berzelius, in den Wassern von Töplitz nach Ficinus, und nach Walchner vielleicht in allen Wassern, die Arsen enthalten; auch Blei, Antimon und Zink sind in einigen Wassern oder deren Absätzen angetroffen worden, doch gilt von ihnen, wie vom Arsenik und Kupfer, dass ihr Vorkommen im Wasser in höchst geringen Quantitäten stattfindet; das Kupfer macht hiervon eine Ausnahme, indem es sich in einigen wenigen Wassern (Grubenwassern) in solcher Menge findet, dass es durch Cementirung aus ihnen gewonnen wird.— So gehört ebenfalls das Lithion, das zuerst von Berzelius in den böhmischen Mineralwassern entdeckt wurde, zu diesen seltener, und stets in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheilen.

Neben diesen wirklichen mineralischen Stoffen finden sich nun aber in vielen, vielleicht in allen tellurischen Wassern noch gewisse andere Substanzen, die, als aus der Zersetzung organischer Stoffe hervorgegangene,

¹⁾ Annales de Ch. et de Phys. [3] T. XXIII. p. 129.

dem Gebiete des Organischen angehören und unter den Namen: Humus, Humussäure, Huminsäure, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Geinsäure, Extractivstoffe, Glairine, Bitumen u. s. w. in den Analysen verzeichnet sind. — Es ist nicht unmöglich, dass bei der Verbreitung der bituminösen Gesteine aus diesen organische Stoffe (Bitumen) schon in größeren Tiefen aufgenommen werden, zumeist werden sie aber ihren Ursprung, und namentlich gilt dies von den Humus- und Quellsäuren, Extractivstoffen etc., aus den obersten Erdschichten ableiten, in denen diese Stoffe durch Verwesung entstehen¹⁾, oder sie erzeugen sich erst in den Wassern an der dem Lichte zugewandten Oberfläche der Erde durch lebendige Prozesse aus unbekanntem Keimen, wie die mikroskopischen Thier- und Pflanzenbildungen, *Navicula*, *Galionella*, *Theiothermic*, *Glairine* u. s. f. Der Gehalt an solchen Stoffen ist für den eigentlichen Charakter eines Mineralwassers in keinem Falle entscheidend, obgleich er in einigen Fällen für die einen oder anderen Bestandtheile bei längerer Einwirkung wohl von Einfluss seyn kann (Schwefelwasser). So findet Berzelius²⁾ in der Gegenwart der Quellsäure einen Grund für die geringere Oxydationsfähigkeit und Abscheidung der Eisenoxydulsalze, weil jene größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitze als diese.

Vetter (in seinem Handbuch der Heilquellenlehre) spricht sich über diese Stoffe so aus: »Es ist kein Grund da, die Möglichkeit, dass solche Bestandtheile ebenfalls aus den tieferen Quellbecken heraufgeführt werden, ganz zu verläugnen; sehen wir doch die Fische des Zirknitzer Sees aus dessen unterirdischen Zuströmungen mit zu Tage kommen und, was noch mehr ist, die wasserspeienden Vulkane Central-Amerikas den *Pimelodes cyclopus*, einen kleinen Wels, unfehlbar aus großen Tiefen auswerfen. — Jene Bestandtheile sind offenbar nicht als der chemischen Natur eigenthümlich zu betrachten; sie haben einen gewissen Wirkungscharakter, der seine Bedeutung nur in gewissen Fällen findet.«

In dem angefügten tabellarischen Verzeichniss von Analysen sind diese Stoffe, unter welchen Namen sie auch in den Analysen verzeichnet waren, unter die gemeinschaftliche Rubrik: »Organische Substanzen« gebracht.

In Bezug auf das Vorkommen aller fixen und mineralischen Substanzen in den Wassern ist noch zu bemerken, dass sowohl das Verhältniss ihrer Gesammtmenge zu der sie lösenden Wassermenge, bei ein und demselben Wasser nicht immer constant ist, als auch das Verhältniss der einzelnen Stoffe oftmals durch ein Plus oder Minus des einen oder anderen, oder ein gänzlich Fehlen des einen oder anderen in geringer Menge vorkommenden Stoffes zu verschiedenen Zeiten ein schwankendes ist, wie solche Schwankungen z. B. den böhmischen und schlesischen Wassern eigen sind.

Durch das Vorwalten gewisser, sowohl gasförmiger als fester Bestandtheile erhalten die verschiedenen Wasser gewisse charakteristische Eigenthümlichkeiten, nach welchen sich sowohl die Weise ihrer Anwendung als Heilquellen richtet, als diese Eigenthümlichkeiten auch benutzt werden, um sie danach in gewisse Gruppen zu theilen, die sich allerdings nicht scharf begränzen lassen, indem oftmals die Wasser einer Eigen-

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht. 1842 und 1843.

²⁾ Analyse der Porla-Quelle in Schweden.

thümlichkeit wegen einer Gruppe beigegeben werden, während sie übrigens alle Bedingungen zeigen, um auch einer anderen Gruppe anzugehören; so rechnet man z. B. die Wasser von Pyrmont und Driburg ihres Eisengehalts wegen zu den Eisenwassern, während man sie wegen ihres bedeutenden Gehalts an schwefelsaurem und kohlen-saurem Kalk ebenso wohl zu den Kalkwassern stellen könnte oder zu den Sauerlingen. — Hausmann¹⁾ bringt auf diese Art sämtliche tellurische Wasser in zwanzig, durch gewisse vorherrschende Bestandtheile charakterisirte Gruppen, und unterscheidet sie ohne weitere Berücksichtigung ihrer Temperatur, wie folgt:

1. Weichwasser — ohne bedeutende fremde Beimischungen, geruch- und geschmacklos, Regenwasser, Gletschereis, etc.

2. Harte Wasser. — Seife zersetzend, mit etwas Kohlensäure und einem geringen Gehalt an Salzen, besonders kohlen-saurem und schwefelsaurem Kalk, Chlornatrium u. s. w., — der größere Theil der Quellen, Bäche und Flüsse, die meisten Brunnen- und als Trinkwasser benutzten.

3. Kalkwasser — sowohl kalte als warme wie heiße Wasser, mit einem beträchtlichen Gehalt an Kohlensäure und kohlen-saurem Kalk, welchen sie beim Verluste der ersteren absetzen und dadurch Tuffbildungen und Incrustirungen veranlassen, z. B. die Wasser von Tivoli und Terni, die heißen von San Filippo in Italien.

4. Kieselwasser — sind solche, die neben einem Gehalte an anderen Substanzen die fast in keinem Wasser fehlende Kieselsäure in auffällender Menge, und zwar vermittelt Kohlensäure oder höherer Temperatur, oder durch beide gemeinschaftlich gelöst enthalten, z. B. der Geysir und Strokr auf Island.

5. Sauerwasser oder Sauerlinge;

6. Eisenwasser oder Eisensäuerlinge, Stahlwasser;

7. Natronwasser oder Natronsäuerlinge — sind drei Gruppen, die sich einander sehr nahe stehen; sie sind zunächst durch einen bedeutenden Gehalt an Kohlensäure charakterisirt, der ihnen einen säuerlichen, prickelnden Geschmack, und daher den Namen ertheilt; sie enthalten fixe Bestandtheile jeder Art, aber in Vergleich zu anderen Wassern, die ebensoviel, bisweilen noch mehr Kohlensäure enthalten, wie z. B. verschiedene Salzsoolen, ist die Summe aller fixen Bestandtheile verhältniss-mäßig gering, und kein Bestandtheil ist in solcher Menge vorhanden, dass durch ihn das Wasser einen besonders hervorstechenden Charakter gewinnen könnte, nur ist zu bemerken, dass sehr viele von ihnen größere oder geringere Mengen kohlen-sauren Natrons enthalten, d. h., dass sie nach Austreibung der Kohlensäure und Fällung der kohlen-sauren Erden durch Kochen eine alkalische Reaction zeigen; ist dieser Gehalt an kohlen-saurem Natron im Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen bedeutend, so zählen sie zu der Gruppe Natronwasser oder Natronsäuerlinge, doch gehören in diese Gruppe auch solche an kohlen-saurem Natron reiche Wasser, die nicht Säuerlinge sind, weil ihnen der Kohlensäuregehalt fehlt, wie die Natronseen in Aegypten, die kohlen-saures Natron in Begleitung von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium enthalten. Ganz analog ist es mit dem Verhältniss zwischen Säuerling und Eisen- oder Stahlwasser; die Eisenwasser sind Säuer-

¹⁾ Handbuch der Mineralogie. Bd. II. S. 1.

linge mit einem bedeutendem Gehalt an Eisen, so dass sie einen dinten-
haften Geschmack dadurch erhalten.

So sind nach Hausmann z. B. einfache Säuerlinge:

die Wasser von Selters	mit 15,409 NaO.CO ₂ u. Spuren von FeO.CO ₂	} in 1 Pfl.
„ „ „ Geilnau	„ 12,048 „ u. 0,160 „ „	
das Sauerw. „ Pyrmont	„ 0,302 „ u. 0 „ „	
d. Stadtbr. zu Wildungen	„ 0,420 „ u. 0,138 „ „	

Eisenwasser oder Stahlwasser die Wasser

von Pyrmont mit 4,023 NaO.CO₂¹⁾ und 0,400 FeO.CO₂
von Spaa (Pouhon) mit 0,7375 NaO.CO₂ und 0,375 FeO.CO₂.

Natronwasser: die Wasser

von Ems (Kränchen)	mit 9,712 NaO.CO ₂ u. 0,016 FeO.CO ₂ .
„ Fachingen	„ 43,257 „ „ 0,089 „
„ Bilin (Josephsquelle)	„ 22,732 „ „ 0,009 „
„ Töplitz (Steinbadequ.)	„ 2,679 „ —

8. Glaubersalzwasser — mit vorwaltendem Gehalt an schwefelsaurem Natron, mit und ohne große Kohlensäuremengen, z. B. die Wasser von Karlsbad, Marienbad, Kaiser Franzensbad bei Eger.

9. Kochsalzwasser. — Ausser den wirklichen Soolen, die ihres Gehaltes an Kochsalz wegen auf dessen Gewinnung verarbeitet werden, ohne gleichzeitig mit größeren Mengen anderer Salze vergesellschaftet zu seyn, gehören hierher auch noch viele andere, an anderen Salzen sowohl wie an Kohlensäure reiche Quellen, z. B. die von Homburg, Kissingen, Rehme, sowie alle Meerwasser.

10. Bitterwasser und

11. Bittersalzwasser. Zwei, vorzüglich durch Magnesiasalze charakterisirte Gruppen, die erstere durch vorwaltende Mengen von Chlormagnesium, in Gemeinschaft mit Chlornatrium und anderen chlorwasserstoff- und schwefelsauren Salzen, z. B. das Wasser des Elton-Sees in der Kirgisen-Steppe, das Wasser des Todten Meeres; die zweite durch vorwaltende schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Natron, begleitet von allerlei anderen Salzen, so die Wasser von Saldschütz, Püllna, Sedlitz, Epsom.

12. Alaunwasser — durch ungewöhnlich großen Gehalt an schwefelsaurer Thonerde, meistens gleichzeitig mit schwefelsaurem Eisenoxydul charakterisirt.

13. Vitriolwasser — solche, die neben kohlensauren, auch noch schwefelsaures oder nur schwefelsaures Eisenoxydul enthalten.

14. Kupferwasser — im Rammelsberg bei Goslar, zu Fahlun in Schweden, Schmöltnitz in Ungarn, St. Pölten in Oesterreich; u. s. f.

15. Boraxwasser — als Tinkal-Seen in Thibet und Persien.

16. Salpeterwasser in Ungarn.

17. Schwefelwasser siehe oben.

18. Schwefelsaure Wasser,

19. Borsäurewasser und

20. Salzsäurewasser — sind saure Wasser, von den resp. Säuren, die sie im freien Zustande enthalten.

Beigefügte Tabellen enthalten eine übersichtliche Zusammenstellung der bedeutenderen und bekannteren Mineral- und Heilquellen Deutschlands und der Schweiz in alphabetischer Ordnung. Bl.

¹⁾ Nach Brandes; nach Struve's Analyse fehlt es gänzlich.

Mineralwasser, künstliche¹⁾, sind theils Nachbildungen der natürlichen Mineralwasser, die nach den Resultaten, welche die chemische Analyse für letztere ergeben hat, mittelst eigenthümlicher, zu diesem Zweck construirter Apparate, dargestellt werden, — theils dem Charakter der wirklichen Mineralwasser analoge Salzlösungen, die nach Magistralformeln zu bestimmten medicinischen Zwecken, in ähnlicher Weise wie die ersteren, bereitet werden. Zu den letzteren gehören z. B. das Sodawasser (*Soda-water*), das kohlen saure Bitterwasser der preussischen Pharmacopoea und ähnliche.

Selbstverständlich sind die Bestandtheile und die Constitution dieser künstlichen Wasser dieselben wie in den natürlichen, sobald es wirkliche Nachbildungen derselben sind, und nicht, wie dies so oft der Fall ist, nur Producte, die die Aehnlichkeit des Originals nur in ihren größten Zügen tragen; es findet also alles, was sich etwa über ihre Zusammensetzung, die Eintheilung derselben nach ihren Bestandtheilen, ihrer Constitution etc., sagen ließe, bei ihnen dieselbe Anwendung wie bei den natürlichen Mineralwassern, wo darüber das Weitere besprochen worden ist.

Theils wissenschaftliches Interesse, theils das Bedürfniss, den fern von Heilquellen Wohnenden die Möglichkeit zu bieten, sich ihrer Wohlthaten erfreuen zu können, haben auf den Gedanken geführt, die Mineralwasser auf künstlichem Wege nachzubilden, sind die leitenden Gedanken gewesen bei der Verfolgung dieses Zweckes, und haben ihn im Laufe der Zeit mit einer Vollkommenheit erreichen lassen, die dem künstlichen Producte der heutigen Tage es gestattet, sich in jeder Beziehung dem natürlich vorkommenden Mineralwasser an die Seite zu stellen. — Die erste Idee der Erzeugung künstlicher Mineralwasser wird von Einigen Thurneisser im Jahre 1560 zugeschrieben, dessen Versuche jedoch, sowie die späteren, von Hoffmann 1685, Geoffroy 1724 u. v. A. angestellten, Resultate lieferten, die kaum auf den Namen Mineralwasser Anspruch machen konnten. — Erst später, 1750, als durch Venel, der den Vorschlag machte, kohlen saures Natron in einem verschlossenen Gefäße in Salzsäure aufzulösen, der erste Schritt geschah, um die Salzauflösung mit Kohlensäure zu sättigen, wurde der Weg eingeschlagen, auf dem man nach Verlauf eines Jahrhunderts die heutige Vollkommenheit erreicht hat. —

1772 schlug Priestley zuerst vor, Wasser direct mit Kohlensäure zu imprägniren, und im Jahre 1774 erschienen von Bergmann Vorschriften zur künstlichen Darstellung von Selters- und Pyramont-Wasser, welche auf genaue Analysen dieser Wasser gegründet waren; gleichzeitig zeigte er, dass der erfrischende Geschmack der Säuerlinge von der fixen Luft (Kohlensäure) herrühre, wodurch die Alkalien milde gemacht würden. — Von Nooth wurde 1775 Priestley's Methode durch Construction eines eigenen Apparates verbessert, und Meyer, der 1787 in Stettin bereits Selters-Wasser im Großen fabricirte, gab Wege an, das Wasser mit Kohlensäure zu übersättigen. In

Literatur: Tobern Bergmann. Seine Methode, kalte Gesundbrunnen durch Kunst zu bereiten. Svenska Vetenskapets Academiens Handlingar för året 1775. — Dychanoy, Essai de d'imiter les eaux min. Par, 1780. — Struve, die künstlichen Mineralwasser. Dresden 1824 — 1826. — Dingler's Polytechnisches Journal. — Journal de Pharmacie. — Bulletin de la société d'encourag.

Paris hatte Paul seit 1799 ebenfalls eine Anstalt zur Fabrikation künstlicher Mineralwasser errichtet, und bediente sich bereits zur Compression des Gases einer Pumpe. — 1815 war es dann Struve, der in Deutschland, und zwar in Dresden, das erste Etablissement dieser Art begründete, und welcher sich die größten Verdienste um die Vervollkommnung der Darstellungsmethoden erwarb, sowie manche schätzbare Beobachtung über die Constitution der Mineralwasser machte. Seitdem sind innerhalb und außerhalb Deutschlands eine ziemliche Anzahl solcher Anstalten zur künstlichen Bereitung und Nachbildung der von der Natur gelieferten Mineralwasser entstanden, die zum großen Theile Zweiganstalten der von Struve in Dresden sind.

Das Emporkommen und die Verbreitung dieser Fabriken scheint den besten Beweis zu liefern, dass das ärztliche Publikum die medicinischen und therapeutischen Wirkungen dieser künstlichen Wasser mit denen der natürlichen identisch findet, während ihre Identität in chemischer und physikalischer Beziehung nicht wohl in Zweifel gezogen werden kann, da die Darstellung der künstlichen Wasser, Hand in Hand gehend mit den Fortschritten der analytischen Chemie, nur auf die genauesten Analysen und sorgfältigsten Beobachtungen der Verhältnisse der natürlichen Wasser basirt ist und vermittelt, zum großen Theile sehr sinnreich ausgedachter Apparate ausgeführt wird, die es möglich machen, die Bedingungen bei der Darstellung zu erfüllen, welche die Analyse als nothwendig ergeben hat. — Ob die Constitution, d. h. die Art und Weise, wie die einzelnen Bestandtheile mit einander verbunden sind, in den künstlichen Wassern dieselbe ist, wie es die Analyse in den natürlichen gezeigt hat, darüber kann natürlich eben so wenig entscheidend geantwortet werden, als man zu behaupten im Stande ist, dass die Salze und Substanzen der natürlichen Wasser in diesen gerade so gruppirt und angeordnet seyen, wie sie die Analyse zusammengestellt und berechnet hat. Es liegen bei der Bereitung dieser Wasser nur die Resultate der Analyse vor, welche die Verhältnisse anzeigen, in welchen die resp. Substanzen im Wasser zu lösen sind, während es dann den verschiedenen Salzen überlassen bleibt, sich in dieser Lösung nach ihren resp. Verwandtschaften und Eigenthümlichkeiten zu ordnen und zum Ganzen zu constituiren; aber wenn man, wie sich von selbst versteht, von den Resultaten der Analyse auf die Constitution, und von der Analogie der Resultate zweier Analysen auf die Analogie in der Constitution zweier Wasser schließt, so kann man wohl auch berechtigt seyn anzunehmen, dass ein künstlich dargestelltes Wasser seine Bestandtheile in derselben Art und Weise angeordnet enthalte, wie ein natürliches, weil die von dem ersteren gemachte Analyse, wobei dieselbe Methode angewandt wurde wie bei der Analyse des letzteren (nach deren Ergebnissen das künstliche freilich gebildet war), in allen Theilen dieselben Resultate lieferte. — Es ist hierzu ein nach der Analyse von Liebig nachgebildetes Friedrichshaller Bitterwasser verwandt, das hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften dem natürlichen nicht nachstand, und das dann auf demselben Wege der Analyse unterworfen wurde, wie das natürliche von Liebig. Darf man von diesem einen Falle auf alle übrigen schließen, so muss man die Constitution der künstlichen Wasser auch der natürlichen analog annehmen.

Um hierüber noch genauere Aufschlüsse zu erlangen, würde das

von Bunsen bei der Analyse des Nauheimer Wassers¹⁾ eingeschlagene Verfahren mit Erfolg angewendet werden können, wie denn auch schon ein ähnliches von Struve (1826) eingeschlagen, und als dasjenige von ihm erkannt wurde, welches die sichersten und am meisten leitenden Resultate liefert, nach denen man die einzelnen Salze einem nachzubildenden Mineralwasser hinzufügen müsse, um ein dem Naturproducte gleiches Kunstproduct zu erlangen.

Es kann daher bis zu einem gewissen Grade einerlei seyn, ob man z. B. in einem Wasser die in der Analyse vorgeschriebenen Substanzen, als: kohlensaure Magnesia, kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Chlornatrium, schwefelsaures Natron u. s. f. als solche zur Lösung bringt, oder ob man anstatt ihrer etwa Chlormagnesium, Chlorcalcium, kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron anwendet, wenn nur dabei im Auge behalten wird, dass die absoluten Mengenverhältnisse der resp. Basen und Säuren genau in demselben Verhältnisse genommen werden, als die Rechnung sie aus der Analyse ergibt, indem diese sich dann doch (oder wenigstens aller Wahrscheinlichkeit nach) in derselben Weise im Wasser constituiren, wie es in den natürlichen der Fall ist.

Bei der Zusammensetzung der künstlichen Wasser darf natürlich nicht von den durch die Analyse festgestellten Resultaten abgewichen werden, darf nicht, wie es wohl hier und da geschehen ist oder geschieht, um diesen oder jenen Bestandtheil im Wasser haltbar zu machen, nach Hilfsmitteln gegriffen werden, wodurch man demselben Bestandtheile zuführt, welche die Analyse in ihnen nicht ergeben hat, eben so wenig dürfen aber Willkürlichkeiten in Bezug auf den einen oder anderen Bestandtheil stattfinden, der nur in sehr geringer Menge vorhanden ist und darum vielleicht von den Fabrikanten zur Erleichterung in der Voraussetzung fortgelassen wird, dass durch sein Fehlen den medicinischen Wirkungen kein Abbruch geschehe. Doch darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass man in Bezug auf diesen letzten Fall in einer Hinsicht gezwungen ist eine Ausnahme zu machen; nämlich da, wo es sich um die Einbringung solcher organischen Substanzen handelt, die nicht unter die Kategorie von Quellsäure, Quellsäure und Humussäure gebracht werden können, die vielmehr unter dem allgemeinen Namen von Extractivstoffen oder bituminösen Stoffen, von welchen die letzteren namentlich den Schwefelwassern eigen, und wahrscheinlich in diesen erst beim Verlauf der Analyse, beim Eindampfen, z. B. durch die Einwirkung des Schwefels auf organische Materien, gebildet werden, noch von so unbekannter Natur sind, dass ihre Nachbildung nicht wohl möglich ist. Es ist dies in der That auch der einzige Fall, wo der Natur nicht entsprochen wird und die analytischen Bedingungen bei der Darstellung unerfüllt bleiben. Wie groß oder wie gering der entstehende Fehler ist, mag hier unentschieden bleiben; es ergibt sich dies aus der Ansicht, der man darüber huldigt, ob, oder in wiefern diese organischen Substanzen den Wassern eigenthümlich sind oder nicht, und müssen die Entwicklungen solcher Ansichten bei der Charakteristik der natürlichen Mineralwasser ihren Platz finden.

Ein anderer Fall, wo den von der Natur gestellten Ansprüchen bei der Bereitung der künstlichen Wasser nicht immer ganz entsprochen wird,

¹⁾ Journal für praktische Chemie. Bd. 12, S. 156.

ist der, hinsichtlich der Menge von freier Kohlensäure, welche die nachgebildeten Wasser enthalten; indem die Menge derselben in diesen oftmals diejenige in den natürlichen übersteigt. Obgleich es der Fabrikant in seiner Hand hat, den aus diesem Uebermaafs an freier Kohlensäure entstehenden Fehler zu vermeiden, so liegt ihm doch eine Absichtlichkeit zum Grunde, die eines Theils daher rührt, dass der Laie sich daran gewöhnt hat, die Güte eines künstlichen Wassers nach seiner gröfseren oder geringeren Fähigkeit zu moussiren, abzuschätzen; andern Theils aber darin, dass ein solcher Ueberschuss an Kohlensäure zuweilen wirkliche Vortheile gewährt, indem bei dem Aufbewahren der Wasser in Flaschen der Korkstopfen nicht immer gleich gut, und zwar erst dann dicht schliesst, wenn er, wie man zu sagen pflegt, angezogen hat, d. h. durch Aufnahme eines Theils Feuchtigkeit angequollen ist. Bis zu diesem Punkte also findet oftmals durch die Poren des Korkes ein Entweichen von Gas Statt, während sie doch ein Hindurchdringen von Wasser nicht gestatten; bei einem von vorn herein angewandten Ueberschuss aber an Kohlensäure gleicht sich dieser Verlust, der in allen Fällen nur gering ist, wieder aus. Ein wirkliches bedeutendes Uebermaafs an Kohlensäure bieten allerdings die sogenannten Luxuswasser, die mehr als erfrischende und belebende Getränke in geeigneten Fällen genossen werden, wie Selterswasser, Sodawasser, Vichy grande grille und einige andere; während dieser Ueberschuss in den zur eigentlichen medicinischen Anwendung kommenden, wie schon erwähnt, entweder nur gering oder, wie z. B. namentlich bei Emser Kränchen, gar nicht vorhanden ist, oder wenigstens nicht vorhanden seyn sollte, weil dieses letztere Wasser gerade häufig von sehr geschwächten Individuen als Medicament genommen wird, bei denen durch die Kohlensäure eine nachtheilige Aufregung erfolgt. — Wenngleich nun beim Entkorken einer Flasche eines solchen im Uebermaafs mit Kohlensäure gesättigten Wassers der gröfsere Theil dieser überschüssigen Kohlensäure entweicht, so bleibt doch im Verhältniss, wie das Uebermaafs grofs oder gering war, noch ein gröfserer oder geringerer Theil desselben in dem Wasser, wodurch sich also ein Unterschied zwischen ihm und dem natürlichen herausgestellt. — Was das Entweichen der freien Kohlensäure einerseits und das Gebundenseyn derselben andererseits betrifft, so glaubte man bemerkt zu haben, dass in den natürlichen Wassern die Kohlensäure fester gebunden sey als in den künstlichen, und dass sie daher aus den letzteren stürmischer und schneller entweiche als aus jenen, sobald der Druck, unter dem sie gesättigt wurden, aufhöre. — Nach den Versuchen aber von Orfila und Soubeiran u. A.¹⁾ findet kein Unterschied hinsichtlich des langsameren und rascheren Entweichens der Kohlensäure zwischen beiden Statt. — Dieselbe Annahme, bezüglich des Entweichens der Kohlensäure aus den kalten Wassern, machte man auch in Betreff des Entweichens der Wärme aus den Thermen, indem man vermuthete und durch zu Bourbonne les bains angestellte Versuche bestätigt glaubte, dass sich die natürlichen Thermen weniger rasch abkühlten, als die auf künstlichem Wege erzeugten und bis zum erforderlichen Grade erwärmten; jedoch sprechen dagegen die mit dem Karlsbader- und gewöhnlichem Flusswasser vergleichsweise angestellten Versuche von Reufs, Ficinus und Schweigger (Struve, künstliche Mineralwasser II. 1826) welche

¹⁾ Dictionnaire de méd., T. II., pag. 70.

ergaben, dass gewöhnliches aus der Töpel geschöpftes Flusswasser, das bis zur Temperatur des Sprudels = 59° R. erwärmt worden war, zwar zu Anfang sich etwas rascher abkühlte als das des Sprudels, dass aber gleiche Zeitmengen für beide erforderlich waren, um bis zu der Temperatur des Zimmers, in welchem die Vergleichung vorgenommen worden war, zu erkalten. Später bewies auch Longchamp¹⁾, »dass das Wasser natürlich warmer Quellen und reines Wasser, bei Gleichstellung der äusseren Verhältnisse, auch in gleichen Zeitverhältnissen abkühlten,« und dass bei den Beobachtungen in Bourbonne les bains Fehler begangen worden seyen.

Was nun die Fabrikation der Mineralwasser im Großen betrifft, so lässt sich diese nicht wohl ohne eigens dazu construirte Apparate ausführen, und sind zu diesem Zwecke im Laufe der Jahre eine Menge construirte oder Vorschläge zur Construction derselben gemacht, die im Wesentlichen alle zum Hauptzweck haben, das resp. Wasser mit Kohlensäure zu imprägniren; dergleichen Apparate sind angegeben und construirte von Berzelius (siehe dessen Handbuch der Chemie, zur Darstellung von Karlsbader Wasser), Welter, Bramah, Briet, Bakewell, Chaussenot, Gahn u. v. A.²⁾, und haben im Laufe der Zeit mannigfaltige Modificationen erlitten, ehe sie die Vollkommenheit der jetzt gebräuchlichen erreicht haben. Es sollen im Folgenden zwei dieser gebräuchlicheren Apparate näher beschrieben werden; betrachten wir aber zuvor im Allgemeinen die Bedingungen, welche erfüllt werden müssen, um eine vollkommene Nachbildung eines Mineralwassers zu erzielen, wovon sich dann von selbst die grössere oder geringere Brauchbarkeit des einen oder anderen Apparates ergeben wird.

Leider kann über die Methode der Verfertigung künstlicher Wasser im Detail nichts Näheres mitgetheilt werden, da sie bis jetzt noch Eigenthum der resp. Fabriken ist und als Fabrikgeheimniss betrachtet wird. — Die Aufgabe ist, Auflösungen von Salzen nach bestimmten Bedingungen darzustellen und bis zu einem gewissen Grade mit Kohlensäure zu imprägniren. — Es sind die zur Lösung bestimmten Salze theils solche, die sich direct in Wasser lösen lassen, wie doppelt kohlensaures Natron, Chlornatrium, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaurer Kalk etc., theils solche, wie z. B. die kohlensauren Erden, die, um vom Wasser gelöst zu werden, erst in zweifach kohlensaure Salze verwandelt werden müssen, also als einfach kohlensaure Salze nur unter Mitwirkung von Kohlensäure im Wasser gelöst werden können; ferner enthält eine ziemliche Anzahl von Mineralwassern noch Baryt- und Strontianverbindungen, und zwar neben einem nicht unbedeutenden Gehalte von schwefelsauren Verbindungen, sämmtliche aber eine verhältnissmässig bedeutende Menge Kieselsäure, einige daneben noch Fluorverbindungen und schwerlösliche phosphorsaure Erden. Dem gewöhnlichen Verhalten dieser Stoffe nach, hinsichtlich ihres gegenseitigen Reagirens, müssten unlösliche Abscheidungen entstehen; durch eine richtige Anordnung bei Einbringung der Salze, die zersetzend auf einander wirken sollen und

¹⁾ »Sur la chaleur des eaux naturelles«, Annales de Chim. et de Physique, 1823, Novbr.

²⁾ Berzelius, Handbuch der Chemie, Bd. I. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. X. Bulletin de la société d'encour., Juli 1822.

passende Anwendung der Kohlensäure wird die vollständige Lösung dieser schwer löslichen Verbindungen bewerkstelligt. Es sind unter diesen zu lösenden Salzen ferner solche, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, oder in den Schwefelwassern die Schwefelverbindungen, die bei Gegenwart der geringsten Mengen von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, durch Oxydation eine solche Veränderung in ihrer Constitution erleiden, dass sie die Fähigkeit verlieren, in Wasser gelöst zu bleiben, und sich im einen Falle als basische Eisen-Verbindungen ausscheiden, im anderen aber, unter Abscheidung eines Theiles Schwefel, sich aus den Schwefelverbindungen zu Sauerstoffsalzen des Schwefels oxydiren, durch welche Ausscheidungen die Wasser getrübt, an gewissen Bestandtheilen ärmer und dadurch unbrauchbar werden. Es ist also nothwendig, den Einfluss der Luft und des Sauerstoffs durchaus zu entfernen; das Wasser sowohl wie die anzuwendende Kohlensäure müssen von nicht chemisch gebundenem Sauerstoff frei seyn. — Nach den Beobachtungen Pictet's soll nun die atmosphärische Luft im Wasser durch Sättigen desselben mit einer Portion Kohlensäure entfernt werden können, indem man diese erste Kohlensäure, bevor neue in das Wasser eingepumpt wird, entweichen lässt¹⁾. — Das Wasser selbst, welches zur Darstellung verwendet wird, lässt man am zweckmäßigsten destillirtes seyn, wie denn auch in den grösseren Fabriken nur destillirtes Wasser zu diesem Behufe verbraucht wird. Nach dem Henry'schen Gesetze²⁾ und den Modificationen, die es durch die Beobachtungen von Saussure und Couërbe erlitten hat, absorbirt ein Volumen Wasser bei dem Drucke von einer Atmosphäre, oder nach Wrede (der nachgewiesen hat, dass die Kohlensäure nur bis zu $\frac{1}{3}$ Atmosphärendruck dem Mariotte'schen Gesetze folgt) bei dem Druck von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre 1 Volum Kohlensäure. Bei steigendem Druck absorbirt das Wasser ebenfalls ungefähr ein dem seinigen gleiches Volum an Kohlensäure. Indessen nimmt die Absorptionsfähigkeit desselben mit steigendem Drucke, also auch bei zunehmender Dichtigkeit der Kohlensäure ab, und zwar so, dass nach Couërbe³⁾ ein Volumen Wasser bei einem Drucke von 7 Atmosphären nicht mehr die von 7 Volum zu einem Volumen verdichtete Menge an Kohlensäure absorbirt, sondern nur 5 Volume derselben unter gewöhnlichem Druck, oder $\frac{5}{7}$ des Volums, das durch Verdichtung von 7 Volumen Kohlensäure unter einem Druck von 7 Atmosphären entstanden ist. Man hat also in einem, unter Berücksichtigung dieser, von Henry, Saussure, Couërbe und Wrede festgestellten Gesetze, construirten Manometer ein Mittel, genau die Menge der von einem Volumen Wasser bei der Bereitung absorbirten Kohlensäure zu bestimmen.

Nun sind aber zum Beispiel enthalten nach der Analyse von:

freie Kohlensäure

Bauer	in 1 Pfd. des Wildunger Stadtbrunnens . . .	38,2 C.Z.
	bei einer Temperat. von + 8,3 ⁰ R.	
»	in 1 Pfd. des Kissinger Rakoczy	26,85 »
	bei einer Temperat. von + 9 ⁰ R.	

¹⁾ Bd. I, pag. 45 dieses Werkes. Art. Absorption. Gilbert's Annalen Bd. 28, pag. 414.

²⁾ Siehe Art. Absorption, Bd. I dieses Werkes, pag. 31, und Art. Kohlensäure Bd. IV, pag. 460 und 461.

³⁾ Siehe Art. Kohlensäure, Bd. IV, pag. 461.

	freie Kohlensäure
Varrentrapp in 1 Pfd. des Driburger Wassers	41,65 "
bei einer Temperat. von + 8°,75	
Liebig in 1 Pfd. der Homburger Elisabethquelle	48,00 "
bei einer Temperat. von + 10°	
Berzelius in 1 Pfd. des Karlsbader Sprudels	11,85 "
bei einer Temperat. von + 60° R.	

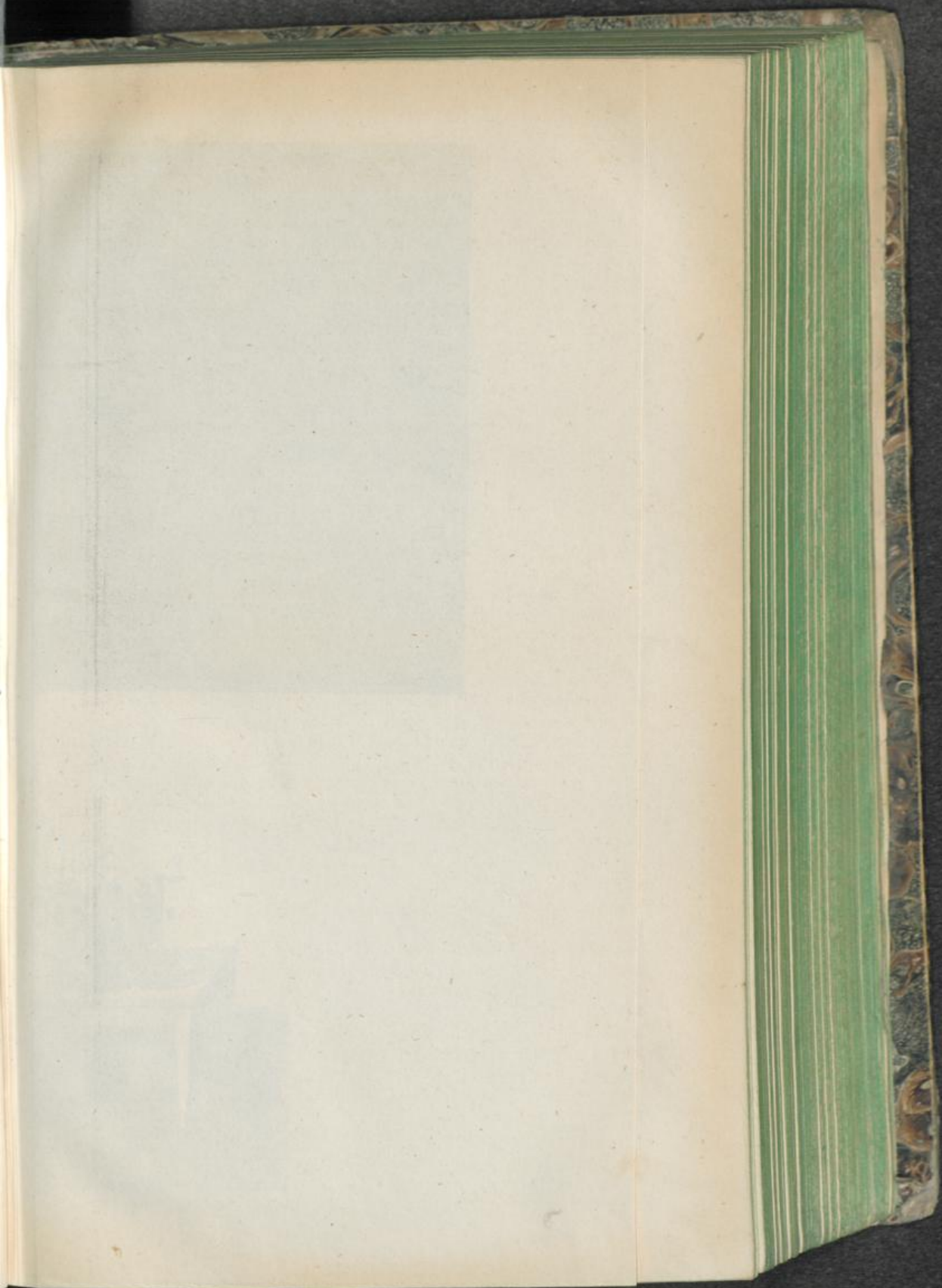
Wird ferner 1 Pfd. Wasser im Mittel bei obigen Temperaturen angenommen zu = 26,19 Cub. Z., so ergibt sich hieraus, dass, abgesehen von den Abweichungen des Verhaltens der Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze und der Absorptions-Fähigkeit des Wassers gegenüber, in keinem dieser Wasser eine Kohlensäuremenge enthalten ist, die für ein Volum Wasser einem Volumen Kohlensäure von zwei Atmosphären Dichtigkeit entspräche, sondern noch darunter ist, ja beim Karlsbader noch nicht einmal 1 Volum bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck entspricht¹⁾. Es würde also ein, nur in der gewöhnlichen Weise, ohne die vorhin hervorgehobenen Correctionen construirtes Manometer schon hinreichende Dienste thun, indem die Fehler und Unregelmäßigkeiten erst bei höheren Druckgraden eintreten, und diejenigen, die bei diesem geringen Drucke entstehen, insofern als irrelevant betrachtet werden können, als auch die natürlichen Wasser, je nach den verschiedenen Jahreszeiten, Abweichungen zeigen.

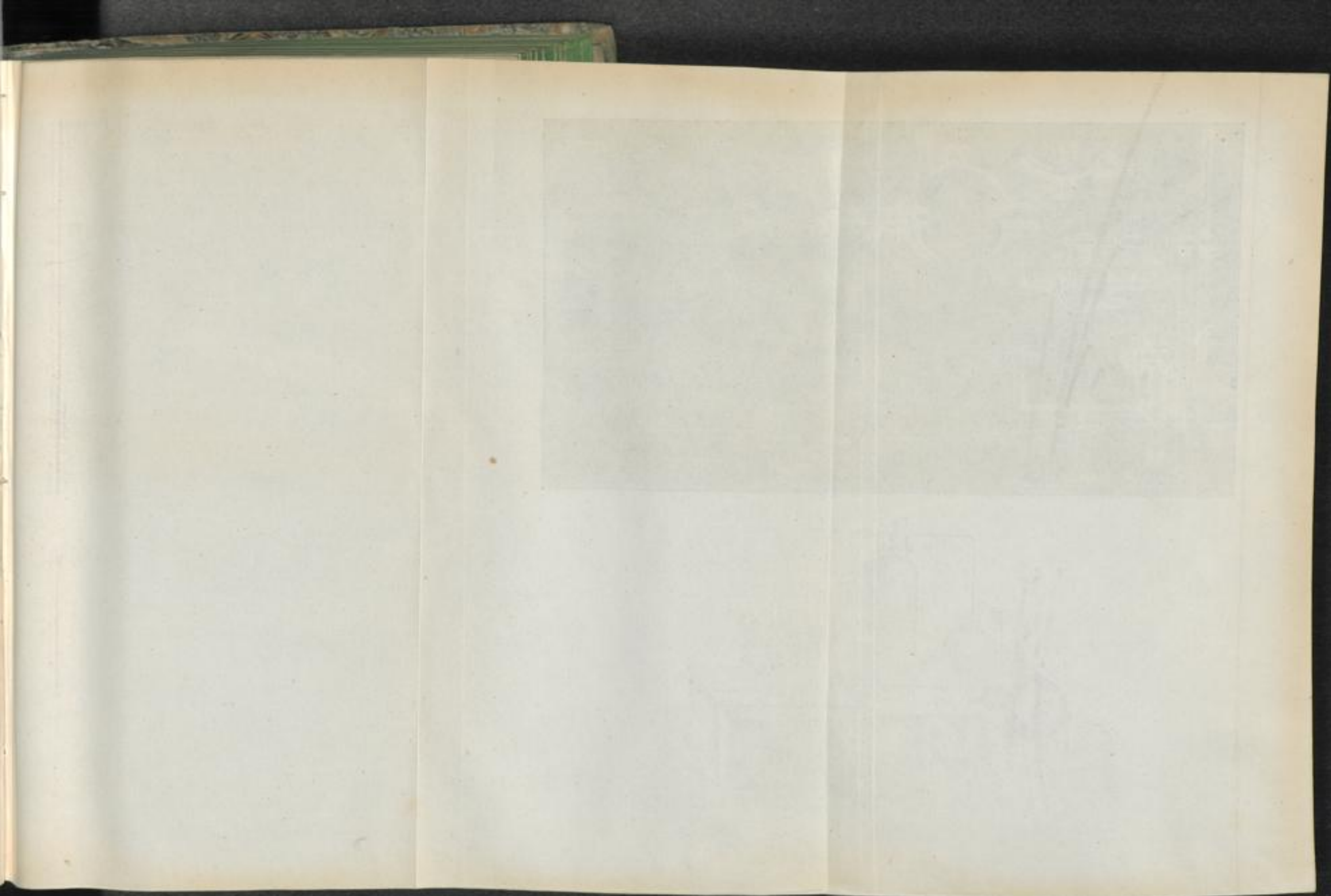
Bei den schon oben erwähnten Wassern, deren Kohlensäuregehalt den durch die Analyse der natürlichen gefundenen übersteigt, kommt es obnehin nicht darauf an, mit Genauigkeit ein bestimmtes Quantum von Kohlensäure in ihnen zu condensiren, und pflegt man solche, zu moussirenden Getränken bestimmte, mit einem Maximum an Kohlensäure zu versehen, das seine Grenze da hat, wo die Haltbarkeit der Flaschen, in denen es aufbewahrt werden soll, anfängt aufzuhören; solche werden durchschnittlich unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt.

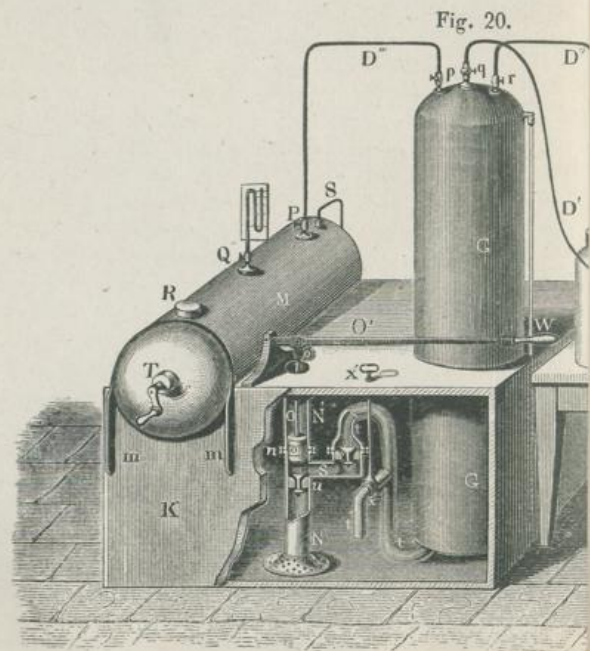
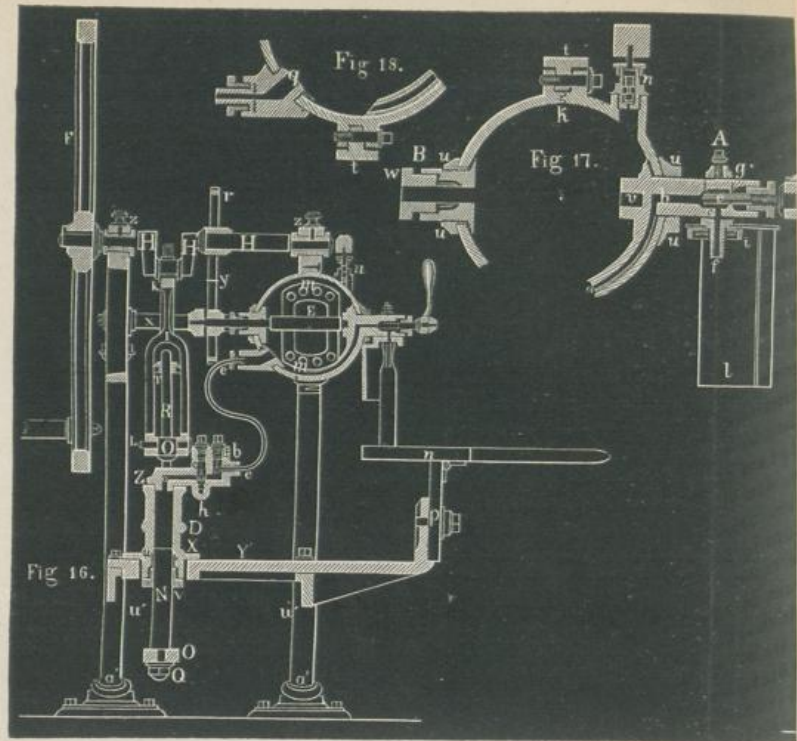
Sowie das Wasser aber vollkommen luftfrei seyn muss, so ist dies in derselben Weise von der Kohlensäure erforderlich. Sie wird entweder entwickelt aus Marmor, und dann wendet man wohl zur Zersetzung Salzsäure an, oder aus gemahlener Kreide, oder, namentlich in neuerer Zeit, aus Magnesit, welches letztere Material, da man in den letzten beiden Fällen Schwefelsäure zur Zersetzung anwendet, Bittersalz als Nebenproduct liefert. In allen Fällen ist die so dargestellte Kohlensäure (am meisten aber ist dies bei der aus Kreide der Fall), von riechenden Stoffen begleitet, die sich namentlich im Geschmack der Wasser auf eine empfindliche Weise wieder zu erkennen geben; von diesen, sowie von der ihr beigemengten Luft, muss sie durchaus, um ein gutes Resultat zu erzielen, durch geeignete Waschungen in verschiedenen Medien befreit werden²⁾. Nachdem sie auf diese Weise zur weiteren Verwendung tauglich geworden ist, tritt sie in ein geeignetes Reservoir, ein Gasometer, von wo sie je nach der Construction der Apparate, entweder direct — und dann befindet sie sich im Gasometer unter

¹⁾ Bd. I. pag. 46. Daltons Versuche und Resultate über den Einfluss der Temperatur auf die Absorption.

²⁾ Die Art und Weise, eine vollkommen von jeden Nebengeruche und Geschmacks freie Kohlensäure zu erzielen, wird von den Fabrikanten als, zum Fabrikgeheimniss gehörig, betrachtet.







demselben Druck wie der ist, unter dem die Sättigung des Wassers vor sich geht — zu dem mit Kohlensäure zu sättigenden Wasser gelangt, oder durch Pumpen und die nöthigen Ventilationen an den Ort ihrer Bestimmung geführt wird. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die Lösung der verschiedenen Salze im Wasser bereits bewerkstelligt seyn muss, ehe die vollständige Sättigung desselben mit Kohlensäure bis zu dem vorgeschriebenen Grade vollzogen wird, sowie denn dieses Einbringen der in dem Wasser erforderlichen Menge an freier Kohlensäure immer als Schlussact in der Reihe der vorzunehmenden Proceduren zu betrachten ist.

Wie die Lösungen der Salze in den Wassern bewerkstelligt werden, als was für Verbindungen, und in welcher Reihenfolge sie nacheinander eingebracht werden müssen, darüber kann hier aus dem oben angeführten Grunde Nichts weiter gesagt werden; nur bleibe es nicht unerwähnt, dass es nicht gleichgültig ist, in welcher Aufeinanderfolge und Form die verschiedenen Salze oder deren Lösungen dem Wasser zugesetzt werden, wenn man ein Product erzielen will, das dem natürlichen im Geschmack und sonstigen Eigenschaften vollkommen gleich sey.

Es ergibt sich nun aus dem bisher Gesagten, dass, wenn die Ingredienzien ihrem Zwecke vollkommen entsprechend zubereitet sind, die ganze Arbeit in drei Abtheilungen zerfällt:

- 1) die Darstellung der Kohlensäure;
- 2) die Lösung der Salze im Wasser und
- 3) die Sättigung der Lösung mit der erforderlichen

Menge Kohlensäure.

Diese drei Punkte liefern aber auch zugleich die Anhaltspunkte für das Princip, wonach die Construction eines zweckmäßigen Apparates einzurichten ist. — Seine Hauptbedingungen sind:

- 1) ein zweckmäßiges Gefäß zur Entwicklung der Kohlensäure, mit den dazu gehörigen, nothwendigen Waschgefäßen,
- 2) ein Gasometer für die Aufnahme der zu verwendenden Kohlensäure, verbunden mit einem Pumpwerk zur Compression und Fortschaffung des Gases;
- 3) ein Mischungsgefäß, in welchem die Lösungen, resp. Mischungen der Lösungen, mit Wasser, das Sättigen des Letzteren mit Kohlensäure etc. vorgenommen werden, und das verbunden seyn muss mit einem Messapparat (Manometer), wonach die Menge der eingeführten Kohlensäure zu bestimmen ist, und endlich einer geeigneten Vorrichtung zum Ablassen des fertigen Mineralwassers.

Außerdem ist es natürlich erforderlich, dass diese einzelnen Stücke in zweckmäßiger Proportion und Verbindung angebracht, und besonders gegen das Eindringen von Luft in allen ihren Theilen geschützt sind.

Die hierunter zunächst zu beschreibenden Apparate erfüllen mehr oder weniger diese Bedingungen, unterscheiden sich aber dadurch wesentlich von einander, dass in dem Bramah'schen Wasser und Kohlensäure gleichzeitig durch eine und dieselbe Pumpe in das eigentliche Sättigungsgefäß geführt werden, wodurch bei diesem Apparate natürlich noch ein Behälter erforderlich wird für das schon bis zur Sättigung vorbereitete Wasser. Dieser Apparat arbeitet ununterbrochen fort, d. h. in dem Condensationsgefäß desselben bleibt die mit Kohlen-

säure zu sättigende Flüssigkeit in gleicher Menge zur Sättigung vorhanden, indem die Pumpe immer in demselben Maasse wieder Kohlensäure und Wasser zuführt, als durch den Hahn auf Flaschen gezogen wird.

Bei dem zweiten Apparate findet ein solches Sichgleichbleiben des Standes der Flüssigkeit im Condensator nicht Statt, sondern die in ihm erzeugte Menge kohlensäurehaltigen Wassers wird bis auf den letzten Tropfen daraus abgezogen und dann die ganze Operation wieder von Neuem begonnen.

1. Der Apparat von Bramah, wie er in seiner ursprünglichen Form von demselben construirt und im Bulletin de la Société d'encour., 1822¹⁾ ausführlich beschrieben worden ist, wird durch Fig. 15, 16, 17 und 18 versinnlicht. — Er besteht in dieser Form aus folgenden Haupttheilen:

A. Der Kohlensäure-Generator *A* (Fig. 15) und das in diesen gestülpte Gasometer *B*, durch dessen Boden der Stiel *c* eines Rührscheits geht, neben welchem sich ein Hahn *b* befindet, um die in dem Gasometer befindliche Luft beim Niedergehen desselben entweichen zu lassen. Das Gasometer nimmt hier die Kohlensäure unmittelbar nach der Entwicklung auf, und es mündet in dasselbe oberhalb der in *A* stehenden Flüssigkeit, ein Rohr *e*, das durch den Boden von *A* eintritt und bestimmt ist, die Kohlensäure dem Gasometer zu entführen. Dieses Rohr setzt sich nach der anderen Seite hin, *h* (Fig. 15), bis zu der an dem Stiefel der Pumpe *D* befindlichen Ventilkammer *b* (Fig. 16) fort (wo es angedeutet und mit *h* bezeichnet ist), und ist mit einem Hahn *i* (Fig. 15) versehen, durch dessen Oeffnen oder Schliessen man es in der Gewalt hat, die Mengen der Kohlensäure, die von der Pumpe aufgesogen werden sollen, zu reguliren. — Dieser Entwicklungs-Apparat kann bei den heute gestellten Ansprüchen natürlich nicht maassgebend seyn, aber es lässt sich mit dem ganzen übrigen Apparate sehr zweckmässig, und ohne besondere Schwierigkeiten, ein vollkommenerer Entwicklungs-Apparat, etwa der bei der zweiten Maschine beschriebene, verbinden.

B. Der zweite Haupttheil, das Gefäss *C* (Fig. 15), welches die mit Kohlensäure zu imprägnirende Flüssigkeit, also die Lösung der resp. Salze in Wasser, enthält, steht ebenfalls, sowie das Gasometer durch ein Rohr *h* (Fig. 15) mit dem Stiefel der Pumpe in Verbindung; dieses Rohr trägt wie jenes einen Hahn *i*, durch dessen Oeffnen oder Schliessen hier die beim Arbeiten der Pumpe aufgesogene Menge tropfbarer Flüssigkeit regulirt wird, wie durch jenen die des Gases.

C. Die Pumpe. — Der Stiefel der Pumpe *D* (Fig. 16) ist von Messing oder Kupfer und hat einen breiten messingenen Ring *X*, womit er auf einem eisernen Riegel *Y* des Gestelles der Maschine befestigt wird, oben bei *Z* ist er durch eine aufgeschraubte messingene Kapsel, in der sich auch die Ventilkammer *b* befindet, geschlossen, und steht mit dieser durch die in der Kapsel befindliche Röhre *a* in Verbindung. In der Ventilkammer befinden sich zwei Ventile *c* und *d*, die sich beide in der Richtung von Unten nach Oben öffnen, von denen aber das Ventil *d* höher liegt als das Ventil *c*, und bestimmt ist, die Oeffnung der Röhre *e*, die zum Condensator führt, zu schliessen. Unter dem Ventil *c* treten von jeder Seite die resp. vom Wasserbehälter und vom Gasometer kommenden Röhren *h* ein. Wird nun durch das

¹⁾ Siehe auch Dingler's polytechnisches Journal, Bd. X

Hinausgehen des Stempels aus dem Stiefel in diesem ein luftverdünnter Raum gebildet, so heben die durch die Röhren *h* eintretenden Flüssigkeiten das Ventil *c*, das Innere des Stiefels füllt sich, in dem Verhältniss wie die Hähne *ii* (Fig. 15) gestellt sind, mit Kohlensäure und Wasser, welche beim Zurückgange des Stempels auf das Ventil *c* drücken und es schliessen, dagegen aber unter das Ventil *d* drückend, dieses heben und so durch das Rohr *e* in den Condensator *E* gepresst werden. — Der Stempel oder Kolben der Pumpe, der in dem Stiefel geht, ist ein Cylinder von Kupfer *N*, der in dem Stiefel *D* von unten eingeführt ist und in der durch die Schraube *V* fest eingeschraubten, ledernen Manschette *u* luftdicht geht. Wie ihn die Zeichnung darstellt, hat er das Maximum seines Niederganges erreicht und steht im Begriff, wieder in den Stiefel *D* zurückzugehen und die bei seinem Niedergange durch *e*, *h* u. *c* eingesogenen Flüssigkeiten durch *du*, *e* weiter zu drücken. — Seine Bewegung erhält er durch Drehung des Schwungrades *F*, dessen Axe *H* in dem obersten Theile des Gestelles, das die einzelnen Theile verbindet, bei *zz* in den Lagern geht. Diese Axe ist mit einem doppelten Krummzapfen *HH'* versehen, den bei *K* der Stiel einer Gabel *J* mit einer Hülse umfasst; die Arme dieser Gabel sind bei *L* durch einen Bolzen, der durch ihre durchlöcherten Enden und die Mitte eines zu dem Rahmen des Kolbens gehörigen Riegels *O* geht, an diesem Rahmen befestigt, wodurch, bei Drehung der Welle *H*, das Auf- und Niedergehen des Stempels bewirkt wird.

Diesen mit dem Stempel verbundenen Rahmen sieht man in Fig. 15 als ein die ganze Pumpe umschliessendes Rechteck, welches aus zwei Riegeln *OO* besteht, welche durch Säulchen *PP* mit einander verbunden sind.

Durch die Mitte des unteren der Riegel *O* geht das Ende des Stempels *N*, sowie durch die Enden des Riegels die der Säulchen *P*, welche an dem Riegel alle drei durch die Schrauben *Q* befestigt sind; die anderen beiden Enden der Säulchen *P* gehen durch die Enden des oberen Riegels *O* und sind hier ebenfalls durch Schrauben *Q* befestigt. In der Mitte dieses oberen Riegels *O* sind an den Seiten die Arme der Gabel *J*, wie oben beschrieben, befestigt, wodurch die Verbindung dieses ganzen Gestänges mit der Bewegung des Krummzapfens an der Welle *H* hergestellt wird. Zwischen den Armen der Gabel *J* (Fig. 16) befindet sich auf der Mitte des oberen Riegels *O* noch eine Lenkstange *R*, die durch ein mit Kupfer gefüttertes Loch, das sich in einem festen Theile *T* des Gestells der Maschine befindet, perpendicular auf- und niedergeht, wodurch das ganze Gestänge mit dem Kolben *N* die Führung erhält.

D. Der vierte Haupttheil der Maschine ist der kugelförmige Condensator *E* (Fig. 15 und 16), worin Wasser und Kohlensäure enthalten sind, und die Imprägnation des ersteren mit der letzteren bewerkstelligt wird. — Dieser Condensator ist aus dickem, stark verzinnem Kupfer verfertigt und besteht zunächst aus zwei halbkugelförmigen Stücken, deren jedes da, wo es gegen das andere gesetzt wird, einen ringförmigen Reifen oder Lappen hat, durch welche vermittelst 12 Bolzen (Fig. 15) die beiden Halbkugeln fest gegen einander geschraubt werden; ein gusseiserner Reifen *t* (Fig. 17 und 18), zu dem Gestell der Maschine gehörig, worin der Condensator vermittelst vier anderer Schrauben befestigt wird, umschliesst dann den ganzen Umfang des Condensators da, wo die beiden Halbkugeln zusam-

mengefügt sind, in der Weise, wie dies bei *k*, Fig. 17, im Durchschnitt ersichtlich ist. An der einen der Halbkugeln befindet sich das Ventil *n* (Fig. 16 und 17) und der zum Ablassen des Wassers aus dem Condensator bestimmte Hahn; an der anderen die Einmündung der von der Pumpe kommenden Speiseröhre *e* und die Oeffnung, durch welche die Welle des in dem Condensator befindlichen, durchlöcherten Rührscheits *m* (Fig. 16) austritt.

Das Ventil befindet sich in einer auf dem Condensator festgelötheten Büchse, Fig. 17, und ist von der gewöhnlichen Construction der Sicherheitsventile nicht verschieden; der Stiel der Ventilklappe tritt durch die Oeffnung einer aufgeschraubten Messingkappe und ist mit Gewichten beschwert, deren Wirkung so weit gesteigert werden darf, dass es erst bei einem Drucke von 6 — 7 Atmosphären keinen Widerstand mehr leistet. — Der luftdichte Verschluss bei den anderen drei Oeffnungen ist auf die Weise bewirkt, dass von dem Inneren des Condensators nach Außen hinaus, Büchsen durch die Wände des Condensators geschraubt werden, die an dem Ende, das innerhalb des Ballons bleibt, mit einem Kragen versehen sind, der nach Zwischenlegung eines Leder- oder Bleiringes fest gegen die innere Wand des Ballons drückt, wenn eine auf dem außerhalb des Ballons sich befindenden und mit Schraubengängen versehenen Theile der Büchse aufgeschraubte Schraubenmutter stark angezogen wird, wie dies in *u*, Fig. 17, ersichtlich ist.

Der Ablasshahn *A*, Fig. 17, ist ein Kegel- oder Stöpselventil, versehen mit der Röhre *a*, die bis auf den Grund des Condensators ragt und andererseits in den Hohlraum der Büchse *b* übergeht; dieser endigt mit einer conischen Erweiterung, wohinein der ebenfalls conische Stöpsel *e* sich vertieft und genau schließt; der Theil *e* des Stöpsels ist schlicht, während in dem anderen, an dem sich die Handhabe *d* befindet, ein Schraubengewinde mit weiten Gängen eingeschnitten ist. Der ganze Stöpsel geht in einer mit Liderung versehenen Stopfbüchse, die den luftdichten Verschluss bewirkt. Bei *c* ist die Büchse des Hahns bis zu dem inneren Hohlraum desselben durchbohrt, um die aus der durch das Rückwärtsschrauben des Stöpsels geöffneten Röhre *a* herausdringende Flüssigkeit abfließen zu lassen. Das Stück *g*, an welchem die Röhre *f* angebracht ist, bildet einen metallenen Reif, der so auf die Büchse des Hahns geschoben ist, dass die Röhre *f* genau unter die seitliche Durchbohrung *e* desselben zu stehen kommt, als dessen Fortsetzung sie zu betrachten ist. Oben in dem Theile *g*, der Röhre *f* gegenüber, befindet sich eine Schraube, die, wenn das ganze Stück seine richtige Stellung eingenommen hat, beim Anziehen auf die Büchse des Hahns drückt und dadurch die Röhre *f* mittelst eines zwischengelegten Kautschuckringes luftdicht gegen den Rand der Oeffnung *c* presst. Die Röhre *f* ist nur kurz und außen mit Schraubengängen versehen, mittelst welcher auf sie eine mit einem Ringe von Kautschuck gefütterte messingene Kapsel *i* aufgeschraubt wird. Die Röhre *f* wird in die Oeffnung des Halses der zu füllenden Flaschen gebracht, die auf den einen Arm des Schwengels *n* (Fig. 16) gestellt werden, der sich in einem Charniere dreht und durch das Stück *p* an einem gusseisernen Theile *Y* des Gestells der Maschine durch Schrauben befestigt ist. Dieser Schwengel dient dazu, die Mündung des Halses der Flasche fest gegen den die Röhre *f* umgebenden Kaut-

schuckring zu drücken und dadurch das Entweichen von Gas zu verhindern. Da bei dieser Art und Weise, die Flaschen zu füllen, für die in diesen enthaltene Luft kein Ausweg angebracht ist, so muss dieselbe durch ein geschicktes Lüften des Halses der Flasche in Freiheit gesetzt werden. Ist die Flasche gefüllt, so wird der Hahn geschlossen, der Schwenkel *n* losgelassen, die Flasche rasch unten weggezogen und mit der Hand verkorkt. — Ein geschickter Arbeiter kann auf diese Weise in einem Tage 1000 bis 1500 Flaschen füllen.

An dem Hahn *A*, Fig. 17, befindet sich noch das Stück *l*, ein Theil eines metallenen Cylinders, der über der Kapsel *i* befestigt, bis über die zu füllenden Flaschen hinuntergeht, drehbar und bestimmt ist, bei dem nicht seltenen Zerspringen der Flaschen während des Füllens, den Arbeiter vor Verletzungen zu schützen.

Die Welle des in dem Condensator sich befindenden Rührscheits *m* hat innerhalb des Condensators ihr Zapfenlager in *o*, Fig. 16 und 17; auf der anderen Seite tritt sie durch die Büchse *B* aus dem Condensator heraus; um hier einen luftdichten Verschluss zu erlangen, geht sie durch eine Stopfbüchse, in der gegen sie, durch die Schraube *w*, Fig. 16 und 17, befestigt, ein umgefalzter Lederring drückt; der andere Zapfen dieser Welle geht in einem Lager, das sich an dem gusseisernen Gestelle der Maschine befindet. — Diese Welle trägt ein Sternrad *y*, in das die Zähne eines andern, Fig. 16, eingreifen, welches sich an der verlängerten Axe des Schwungrades befindet, so dass also durch Drehen des letzteren nicht nur die Pumpe, sondern durch Vermittlung der Räder *y* und *r* auch das Rührsheit in dem Ballon in Bewegung gesetzt, und dadurch die Absorption der Kohlensäure begünstigt wird.

Das Speiserohr *e* steht in der Weise wie Fig. 17 und 18 zeigen mit dem Condensator in Verbindung.

Die sämtlichen einzelnen Theile der Maschine befinden sich auf einem gusseisernen Gestelle, das aus zwei gleichen Theilen *u'*, Fig. 15, besteht, die durch die Riegel *v* mittelst Schrauben vereinigt werden. Die vier schiefen Säulen *a'* stehen jede auf einem Fufs, der mit zwei Schrauben versehen ist, um die ganze Maschine damit an ihrem Standpunkte zu befestigen.

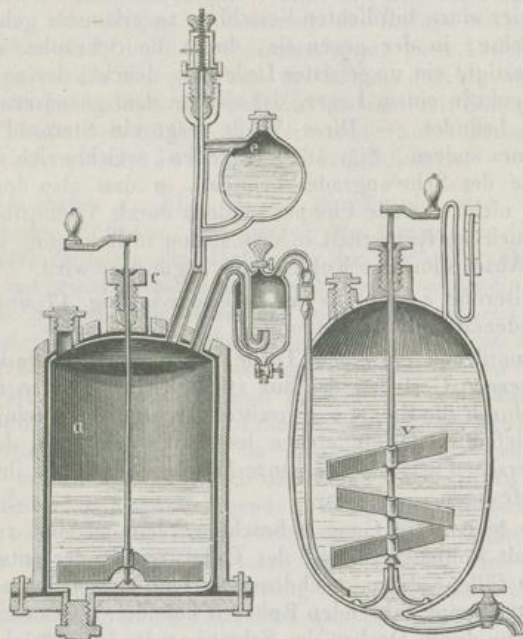
Soll der Apparat in Gang gebracht werden, so sind zunächst das Gasometer mit Kohlensäure und das Gefäß *C* mit der entsprechenden Salzlösung zu füllen; dann, nachdem der Hahn *i*, der sich an dem vom Gasometer zur Pumpe führenden Rohre *h* befindet, geöffnet worden ist, wird die Pumpe durch Drehen des Schwungrades in Thätigkeit gesetzt; dadurch füllt sich zunächst der Condensator mit Kohlensäure, welche man durch den Hahn oder das Ventil aus diesem wieder entweichen lässt, so lange bis man überzeugt seyn kann, dass der Condensator keine Luft mehr enthalte; dann schließt man Hahn und Ventil, bringt eine Portion Kohlensäure, und darauf durch Oeffnen des Hahnes *i* an dem vom Gefäße *C* zur Pumpe führenden Rohre auch die Salzlösung in den Condensator. Durch Probiren muss nun gefunden werden, welche Stellung man den Hähnen *i* zu geben habe, damit Wasser und Kohlensäure in den gewünschten Verhältnissen in den Condensator gelangen, d. i., dass derselbe zu etwa zwei Drittheilen mit Wasser gefüllt erhalten werde, welches darin unter einem Drucke von circa 5 bis 6 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt werden muss.

Wo Apparate dieser Construction zur Fabrikation in bedeutendem Maasse angewandt werden, bewerkstelligt man zweckmäfsig die Drehung des Schwungrades durch eine kleine Dampfmaschine. — Es qualificirt sich dieser Apparat namentlich zur Darstellung von Selterswasser, Sodawasser, Limonades gazeuses und anderen moussirenden Getränken dieser Art, während zur wirklichen Nachbildung von Mineralwassern, wobei es auf grofse Genauigkeit ankommt, zweckmäfsiger der nun zu beschreibende Apparat angewandt wird.

Das Verfahren, welches bei Anwendung dieses zweiten Apparates eingeschlagen wird, pflegt man wohl mit dem Namen der *Genefer Methode* zu bezeichnen, und es ist diejenige, wobei die oben angegebene Beobachtung *Pictet's* gemacht wurde.

Den Ausgangspunkt für diesen Apparat bietet ein in Fig. 19 dargestellter, dessen Einrichtung theils aus der Zeichnung, theils aus dem Folgenden klar werden wird:

Fig. 19.



a ist der Kohlensäure-Generator mit
e, einem Behälter für die Säure, um sie langsam in *a* fließen lassen zu können;

o ist ein Waschgefäß und

v der Condensator oder das Mischungsgefäß. Durch zweckmäfsige Zusätze und Modificationen, in neuester Zeit namentlich durch *Mackensen* und *Pollstorff*, ist aus diesem der nun folgende Apparat in seiner heutigen Anwendung, und wie er durch die Zeichnungen Fig. 20, 21 u. s. w. versinnlicht wird, entstanden.

Er besteht seinen Haupttheilen nach aus einem Kohlensäure-Entwicklungsapparate, einem Gasometer, einer Pumpe zum Comprimiren des Gases und dem Mischungsgefäße, in dem das resp. Wasser und die

Kohlensäure zusammengebracht werden. Fig. 20 giebt eine Totalansicht dieses Apparates; wir wollen ihn bei seiner Beschreibung in drei Abtheilungen betrachten.

Der Kohlensäure-Entwicklungsapparat *B*, Fig. 20, besteht aus dem Kohlensäuregenerator und den Waschgefäßen, welche zusammen von der Tafel des Tisches *A* getragen werden, in der sich ein rundes Loch befindet, durch welches der Körper des Kohlensäuregenerators *B* hindurchgesenkt wird. Dieser Generator, den Fig. 21 im Durchschnitt zeigt, besteht zunächst aus zwei Stücken: dem eigentlichen Körper *B*, der ein etwa $1\frac{1}{2}' - 2'$ langer und ungefähr $\frac{3}{4}' - 1'$ im Durchmesser haltender Cylinder von starkem Kupferblech oder Gusseisen ist, auf seiner inneren Fläche noch mit einem Cylinder von Blei gefüttert, und dem Deckel *F*, der darauf geschraubt wird. Der Körper *B* hat oben einen breiten starken Rand *b*, womit er auf der Platte des Tisches aufhängt, und worauf der Deckel *F* vermittelst einer Anzahl starker Schrauben *kk* luftdicht aufgeschraubt wird. Den luftdichten Verschluss erreicht man durch einen Ring von Blei, der, auf beiden Seiten mit einem Kitt aus Mennige und Leinölfirnis bestrichen, zwischen dem Rande des Gefäßes *B* und dem Deckel *F* liegt, worauf die Schrauben angezogen werden. In der Mitte des Gefäßes *B* befindet sich ein Rührscheit *E'*, Fig. 21, das in *g* auf dem Boden des Generators steht und dessen Stiel *E* durch eine in der Mitte des Deckels befindliche Stopfbüchse hindurchgeht; die Bewegung des Rührscheits wird durch die sich oben an *E* befindliche Kurbel *e* bewerkstelligt. Im Boden hat der Körper *B* ein Loch von einigen Zollen Durchmesser, in welches das an *B* angelöthete eben so weite Sförmig gebogene Rohr *H* mündet; diese Oeffnung mit dem Rohre dient zum Ablassen der nach Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung in dem Generator befindlichen Substanzen. Das Rohr *H* wird durch Aufschrauben einer messingenen Kapsel *h* geschlossen. — Der Deckel *F* ist ebenfalls aus starkem Kupfer oder Gusseisen und an vier Stellen mit Oeffnungen (Fig. 20 und 21) *b'*, *c'*, *e'* und *d'* versehen. Auf drei dieser Oeffnungen sind an dem Deckel *F* messingene Büchsen gelöthet. Die erste dieser drei *b'*, Fig. 20 und 21, befindet sich am weitesten nach dem äußeren Rande des Apparates zu, hat etwa $2'' - 3''$ im Durchmesser und dient zum Einbringen eines Gemisches von gepulverter Kreide oder Magnesit und Wasser, der Ingredienzien zur Entwicklung von Kohlensäure. Diese Oeffnung wird verschlossen durch eine auf die Messingbüchse geschraubte messingene Kapsel, die mit einem Polster von vulkanisirtem Kautschuck versehen ist, welches fest gegen die Ränder der Messingbüchse drückt. Die zweite Oeffnung *e'* befindet sich gerade in der Mitte des Deckels; es ist ihre mechanische Einrichtung, wie aus der Zeichnung ersichtlich, die der gewöhnlichen Stopfbüchsen; durch sie hindurch geht der Stiel *E* des Rührscheits, und der luftdichte Verschluss ist durch Liderung von Hanf und Leder bewerkstelligt. — Die dritte Oeffnung *c'* ist bestimmt zur Aufnahme des Säurebehälters *C*; dieser ist ein Bleigefäß von der in der Zeichnung (Fig. 21) angegebenen Form, cylindrisch, im Lichten etwa $4''$ im Durchmesser haltend und ungefähr $6''$ hoch; sowohl der obere Boden desselben *f*, wie der untere *f'*, gehen in ihrer Mitte in röhrenförmige Ansätze über, von denen der des oberen Bodens etwa $1\frac{1}{2}''$ im Lichten Durchmesser haltend, $1\frac{1}{2}'' - 2''$ hoch, und außen mit einem Schraubengewinde versehen, die Stelle einer Büchse vertritt. Außer-

dem befindet sich in dem oberen Boden noch eine kleinere, durch eine aufschraubbare messingene Kapsel zu verschließende Oeffnung g , zum Eingießen der Säure bestimmt. Der untere Boden f' ist in seiner Mitte durch eine conische Oeffnung durchbrochen, die in den röhrenförmigen Fortsatz c'' mündet; bei c befindet sich an dieser star-

Fig. 21.

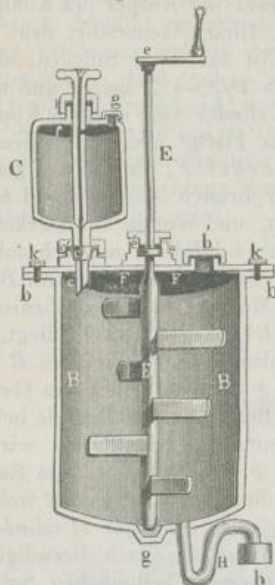
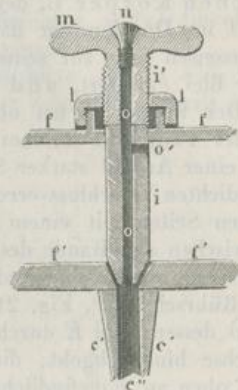


Fig. 22.



ken Bleiröhre eine Verdickung von conischer Form, und über dieser, auf die Röhre c'' geschoben, eine Schraubenmutter, die auf die Büchse des Deckels passt. Das Lumen dieser auf dem Deckel befindlichen Büchse ist ebenfalls conisch ausgedreht und zwar so, dass die conische Verdickung c an der Röhre c'' genau hineinpasst. In diese conische Oeffnung wird nun der ebenso geformte Zapfen c hineingesetzt und durch festes Anziehen der Schraubenmutter das ganze Gefäß C luftdicht auf dem Deckel befestigt. — Durch die conische Oeffnung im unteren Boden f' und die davon fortgehende Röhre c'' steht das Innere dieses Säurebehälters mit dem Inneren des Generators B in Verbindung, so dass, wenn Säure in C gegossen wird, diese durch die bleierne Röhre c'' in B abfließen kann. — Um aber eine zu stürmische Entwicklung des Gases in B zu verhüten, oder die Entwicklung in B jeden Augenblick zu unterbrechen, ist es nöthig, den Ausfluss der Säure aus C reguliren zu können, und dies geschieht durch ein Stöpselventil, das zu oberst von Messing, zu unterst von Blei und an seinem unteren Ende in der Weise conisch abgedreht ist, dass es genau schließend in die conische Oeffnung des unteren Bodens f' passt, oben aber durch die vorhin beschriebene Oeffnung des oberen Bodens des Gefäßes C geht. — Fig. 22 giebt einen Längsdurchschnitt dieses Ventils. — Der obere Theil desselben i' , der bei geschlossenem Ventile, etwa bis zu dem oberen Boden des Gefäßes C hinabreicht, ist ein massiver Cylinder von Messing, der seiner Länge nach durchbohrt und auf dessen Umfange ein sehr dichtes Gewinde eingeschnitten ist. An diesen messingenen Cylinder

ist nach unten ein kupfernes Rohr angelöthet, dessen Lumen dem der Durchbohrung des Messingcylinders entspricht und als dessen Fortsetzung zu betrachten ist. Dieses Kupferrohr wird umschlossen von dem zweiten, dem unteren Theile *i* des Ventils, der aus Blei besteht und an seinem untersten Ende conisch abgedreht ist, so dass das Ganze betrachtet werden kann als ein aus Messing und Blei zusammengesetzter Cylinders, von überall gleichem Durchmesser, der seiner Länge nach durchbohrt ist, und dem das kupferne Rohr, des weichen Bleies wegen, als Halt dient. — Nicht weit unterhalb des oberen Bodens *f* ist durch den Bleicylinder von der Seite eine Durchbohrung *o'* geführt, die bis durch das Kupferrohr geht, so dass, wenn das Ventil und die Röhre *o* durch die Schraube *n*, welche gleichzeitig die Handhabe *m* befestigt, oben geschlossen worden ist, eine Communication und Gleichstellung des Druckes in dem Generator *B* und dem Gefäße *C* durch die Röhren *o* und *o'* hergestellt ist. In den beschriebenen Ansatz an der Oeffnung des oberen Bodens, werden einige dicke Lederscheiben gelegt, die so durchlocht sind, dass, nachdem der bleierne Theil des Stöpsels hindurchgebracht ist, der messingene schraubenförmige Theil sich nur mit Mühe hinein schrauben lässt; durch über diesen Lederscheiben angebrachte Hahnliderung und Aufschrauben der Kapsel *l*, die ebenfalls auf *l'* geschraubt ist, wird dann der Verschluss hergestellt. — Durch Drehen dieses Stöpsels mittelst *m*, muss er sich natürlich heben oder in die conische Oeffnung in *f* versenken; in ersterem Falle tritt die in *C* befindliche Schwefelsäure, die in dem Gefäße beim Eingießen der Säure nur bis *o'* steigen kann, dann aber bei weiterem Zugießen durch die Röhre *o'* und *o* abfließt, durch das Rohr *c''* in *B*, und die Entwicklung beginnt. Im zweiten Falle hört das Zufließen der Säure und die Entwicklung auf.

Die vierte Oeffnung *d'* in dem Deckel *F* des Generators, Fig. 20, geht in ein dem Deckel aufgelöthetes Rohr aus, das sich bei *j* in zwei Arme theilt, deren jeder einen Hahn *g* und *z* trägt, von diesen Armen tritt der eine, *d*, durch den Deckel des ersten Waschgefäßes ein und geht bis auf den Boden desselben, der andere aber, *D'*, führt direct nach dem Gasometer *G* und mündet oben in dieses durch den Hahn *q*. *DD* sind Waschgefäße, entweder von starkem Glase oder Kupfer, die in der Weise, wie dies bei Waschgefäßen üblich und aus der Zeichnung ersichtlich ist, durch die kupfernen Röhren *ddd* mit einander verbunden sind. Aus dem letzten dieser Waschgefäße tritt die reine Kohlensäure durch das Rohr *D''*, das an seinem Ende mit dem Hahn *r* in den oberen Theil des Gasometers mündet, in diesen. Von diesem Kohlensäureentwicklungsapparat gehen wir über zu

der zweiten Abtheilung des Apparats, hauptsächlich das Gasometer mit der Pumpe umfassend.

Gasometer, Mischungsgefäß und Pumpe befinden sich in einem Kasten, aus dicken eichenen Brettern zusammengesetzt, inwendig entweder mit Zinkblech oder verzinnem Kupferblech ausgeschlagen, und dessen eine, in unserer Figur zum Theil hinweggenommene Wand durch *K* bezeichnet ist. Auf dem Boden dieses Kastens, der beim Gebrauch bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe etwa mit Wasser gefüllt ist, steht das Gasometer *G*, und ist hier durch einige auf dem Boden befestigte Klötze eingeklemmt; seine aufrechte Stellung bekommt dadurch Halt und Sicherheit, dass es von dem Deckel des hölzernen Gefäßes gehalten wird, in-

dem es durch einen runden Ausschnitt desselben hindurchgeht. Dieses Gasometer ist ein oben und unten gewölbter Cylinder aus starkem, innen verzinnem Kupferblech von ungefähr 6' Länge und 1' — $1\frac{1}{2}'$ Durchmesser; trägt an der einen Seite, seiner ganzen Länge nach, ein in ein paar Hülsen eingelassenes Glasrohr *W*, das oben und unten mit dem Inneren des Gasometers communicirt und zur Erkennung des Wasserstandes in demselben dient. An dem oberen gewölbten Ende des Gasometers befinden sich die drei Hähne *p*, *q* und *r*, durch welche die Röhren *D'*, *D''* und *D'''* münden. Von diesen drei Hähnen ist *r* mit dem Rohre *D''* derjenige, durch den das Kohlensäuregas während der Entwicklung aus den Waschgefäßen in *G* eintritt, und ist nur während der Dauer desselben geöffnet. Der Hahn *q* mit dem direct zum Kohlensäuregenerator führenden Rohre *D'* hat nur einen Zweck, nämlich den, nach Schließung der Hähne *p*, *r* und *z*, das im oberen Theile von *G* condensirte Gas nach *B* zu leiten, um durch den Druck, den die comprimirt Kohlensäure auf die in *B* befindliche Flüssigkeit ausübt, diese daraus durch das Rohr *H* abzulassen. Durch den Hahn *p* und das Rohr *D'''* gelangt das comprimirt Gas in das Mischungsgefäß *M*.

Im Boden des Gasometers *G* befindet sich ein Loch mit einer messingenen Fassung, in welche das von der Pumpe kommende weite Rohr *t* eingeschraubt wird. — Die mit dem Gasometer in Verbindung stehende Pumpe besteht aus dem messingenen oder kupfernen Pumpenstiefel *N*, der unten im Boden des Kastens und oben in einer Durchbrechung des Deckels befestigt ist. Von unten tritt durch den, in der Zeichnung den Fuß des Stiefels umgebenden Siebboden das Wasser in den tieferen Theil des Stiefels. Der Letztere besteht aus zwei Theilen, dem unteren, *N*, mit dem Ventile *u*, von welchem ein Rohr *S*, welches das Ventil *o* trägt, abgeht, und dem oberen, *N'*, der unmittelbar über der Mündung von *S* in *N*, bei *n* auf den unteren Theil befestigt wird. In dem Stiefel *N* bewegt sich der, vermittelst der Kolbenstange *O* und des zum Reguliren erforderlichen Zwischentheils *o'* an dem Hebelarm *O'* befestigte Kolben *o*. Dieser ist massiv, und sein luftdichtes Schließen beim Auf- und Niedergehen durch sogenannte Manschetten von Leder bewirkt. Unmittelbar über dem in *S* befindlichen Ventile *o* wird das Rohr *t* durch eine Flanchen-Verbindung auf dem Rohr *S* befestigt; durch Zwischenlegen einer Blei-, Leder- oder Kautschuck-Scheibe und mit Hülfe eines Kitts aus Leinölfirnis und Mennige wird der luftdichte Verschluss bewirkt. Von dem das Gasometer und die Pumpe mit einander in Verbindung setzenden Rohre *t* geht ein kurzes, nach unten gebogenes Rohr *t''* ab, das etwa dieselbe Weite wie *t* besitzt und den Hahn *x* trägt, der vermittelst des durch den Kasten gebenden Schlüssels *x'* geöffnet und geschlossen werden kann. Dieser Hahn wird geschlossen, sobald Wasser in das Gasometer gepumpt werden soll, und geöffnet, sobald das im oberen Theile des Gasometers condensirte Gas verbraucht ist, und eine neue Entwicklung beginnt; das frisch zuströmende Gas verdrängt das Wasser im Gasometer, und dieses strömt durch den Hahn *x* und *t''* aus.

Beim Heben des Kolbens *o* tritt durch das Ventil *u*, welches sich, sowie *o*, von unten nach oben öffnet, durch die in dem Fuße des Stiefels befindlichen Oeffnungen Wasser in den Stiefel, das beim Niedergange des Kolbens das Ventil *u* schließt, dagegen das höher liegende *v*, in *S*, hebt, und dann in das Rohr *t* und durch dieses von unten in

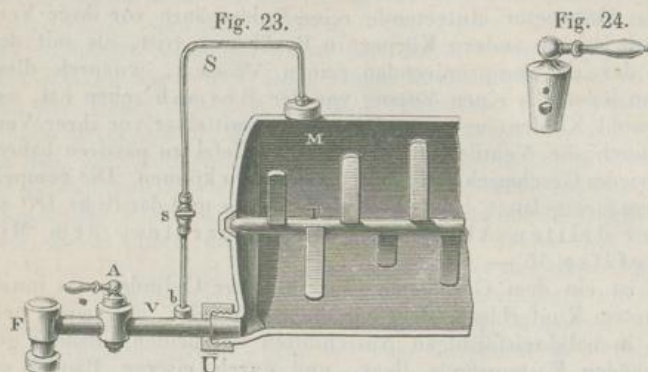
das Gasometer gepumpt wird. Ist das Gasometer mit Kohlensäure gefüllt, so wird diese in dem oberen Theile des Gasometers durch das beim Pumpen mit Gewalt durch *t* von unten eindringende Wasser, auf ein viel geringeres und dichteres Volumen zusammengedrückt. Kennt man den Rauminhalt des Gasbehälters und ist das Wasserstandsrohr graduirt, so kann man hiernach die Menge der Kohlensäure und die Stärke des Druckes, unter dem sie sich im Innern befindet, bestimmen. Es ist leicht einzusehen, dass hierbei die aus dem letzten Waschgefäße, oben bei *r*, in das Gasometer eintretende reine Kohlensäure vor ihrer Verwendung mit keinem andern Körper in Berührung tritt, als mit der Oberfläche des sie comprimirenden reinen Wassers, wodurch diese Methode also jedenfalls einen Vorzug vor der Bramah'schen hat, bei welcher sowohl Kohlensäure, wie Wasser, unmittelbar vor ihrer Verwendung, noch die Ventile und den Pumpentiefel zu passiren haben, und leicht wieder Geschmack und Geruch annehmen können. Die comprimirte Kohlensäure gelangt dann durch den Hahn *p* und das Rohr *D'''* zu *C*, der dritten Abtheilung des Apparates, dem Mischungsgefäße *M*. —

Dieses ist ein dem Gasometer ganz ähnlicher Cylinder, aus innen stark verzinnem Kupferblech, der, wie die Figur zeigt, mit seinen beiden Enden in halbkreisförmigen Ausschnitten der beiden einander gegenüberstehenden Kastenwände liegt, und durch eiserne Bänder *m*, an den Seiten des Kastens durch Schrauben befestigt, in seiner Lage gehalten wird. Seine Größe ist so, dass er von einer Wassermenge von 150 — 200 Pfd. etwa, bis zu $\frac{3}{4}$ seines Volums angefüllt wird, und nach seiner Länge richtet sich die Breite des Kastens. Mitten durch den Cylinder geht seiner ganzen Länge nach ein Rührschieber von stark verzinnem Kupfer, in der Construction ähnlich dem im Kohlensäuregenerator (*E*, Fig. 21), das durch die Stopfbüchse *T* aus dem Cylinder heraustritt und hier mit einer Kurbel zum Drehen versehen ist. In dem zu oberst gekehrten Theile dieses Cylinders befinden sich vier Oeffnungen, auf die messingene Hülsen an *M* gelöthet sind. Die erste von diesen, *R*, dient zum Einbringen der Flüssigkeiten, und wird durch Aufschauben einer Kapsel von Messing, die innen mit einem Polster von Kautschuck versehen ist, luftdicht verschlossen. — In die zweite ist ein Manometer *Q* eingeschraubt; die dritte trägt den Hahn *P*, in den das vom Gasometer kommende Speiserohr *D'''* tritt. Die vierte Oeffnung nimmt das Ende eines dünnen Kupferrohrs *S* auf, das, von dem Entleerungsbahn ausgehend, dazu dient, einestheils der in den zu füllenden Flaschen enthaltenen Kohlensäure einen Ausweg zu bieten ¹⁾, andertheils das ausgeflossene Wasser in den Flaschen sogleich wieder unter denselben Druck zu bringen, unter welchem es im Mischungsgefäße sich befand, weil sonst beim Abziehen des Wassers so lange Kohlensäure daraus entweichen würde, bis der Druck derselben in dem oberen Theile der Flasche dem in *M* gleich wäre. — Dieses Rohr mit dem Entleerungs-Rohr und Hahn zeigt die Fig. 23 (s. f. S.) im Durchschnitt. —

M (Fig. 23) ist das in Fig. 20 nach hinten gekehrte und nicht sichtbare Ende des Mischungsgefäßes, in dem man hier das Ende des Rühr-

¹⁾ In solchen Fällen nämlich, wo in dem Mischungsgefäße Wasser bereitet sind, die keinen grösseren Kohlensäuregehalt besitzen, als den, welchen sie bei dem gewöhnlichen Drucke von einer Atmosphäre zurückzubehalten vermögen.

scheits *T* sieht. An dem tiefsten Punkte des Cylinders *M* besitzt dieser noch eine Oeffnung, auf die an den Cylinder eine mit Schraubengewinden versehene Büchse *U* angelöthet ist; das Innere derselben ist conisch ausgedreht und zwar so, dass die conische Oeffnung sich von außen nach innen verjüngt; in diese Büchse passt genau das in einen Conus ausgehende Ende des Ablassrohrs *V*, mit dem doppelt durchbohrten Hahn *A*, und welches mit der Zupfropmaschine (Fig. 25) ein Stück ausmacht. Dieses Ablassrohr sammt dem Hahne wird mit seinem conischen



Ende in die ebenso geformte Vertiefung der Büchse eingesetzt und vermittelt der Schraubenmutter *U'* darin festgeschraubt. Andererseits mündet das Rohr *V* in den Theil *F* der Zupfropmaschine, der bei dieser näher beschrieben werden soll. Das Rohr *V* ist von Messing, mit starken Wänden; der zum Ausfließen des Wassers bestimmte Canal *a*, Fig. 27, hat etwa $\frac{1}{3}$ " Durchmesser im Lichten; oberhalb des Canals *a* ist die messingene Wand der Länge nach durchbohrt, und diese Durchbohrung mündet bei *b* (Fig. 23), wo sie in das dort auf das Rohr *V* aufgeschraubte, vom Mischungsgefäße ausgehende Rohr *S* übergeht, welches den Hahn *s* trägt. — Der an dem Rohre *V* befindliche Hahn *A*, Fig. 24, ist ebenfalls zweimal in der Weise durchbohrt, dass diese beiden Oeffnungen genau den beiden Canälen *a* und *b* des Rohres *V* entsprechen, so dass durch sein Oeffnen und Schließen *a* und *b* gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden. Ferner muss dieser Hahn möglichst nahe dem Theile *F* der Zupfropmaschine angebracht seyn, in den die Canäle *a* und *b* des Rohres *V* münden, und durch welchen das Wasser in die untergesetzten Flaschen abfließt. Der kleine Hahn *s* an dem Rohre *S*, wird nur beim Abziehen des fertigen Wassers auf Flaschen geöffnet; dadurch ist dann die Verbindung des Inneren der Flasche mit dem oberen Theile des Mischungsgefäßes, der die unter einem Druck von mehreren Atmosphären zusammengedrückte Kohlensäure enthält, vermittelt der Röhren *b* und *S* bewerkstelligt, so dass in demselben Augenblicke, wo der Hahn *A* geöffnet wird, in der Flasche derselbe, oder doch sehr nahezu derselbe Druck auf das durch *a* ausfließende Wasser wirkt, wie der, unter dem es sich in *M* befand, so dass also aus ihm keine Kohlensäure entweichen kann. Die Flaschen werden vor dem Füllen mit Wasser sämtlich mit Kohlensäure gefüllt; indem nun diese weniger dichte Kohlensäure sich mit der dichteren in dem nicht vom Wasser erfüllten Raume in *M* vermischt, kann der Druck auf dem Wasser in der Flasche nicht genau derselbe seyn, wie

der in *M* auf dasselbe wirkende, bevor der Hahn *A* geöffnet ist, und es würde, wenn auch nur äußerst wenig, doch immer wieder ein Theil Kohlensäure aus dem Wasser entweichen können. Man braucht daher, um diesem Uebelstande zu begegnen, die Vorsicht, dass man, nachdem das Wasser unter dem erforderlichen Drucke gesättigt wurde, den auf dieses wirkenden Druck durch weiteres Einpumpen von Kohlensäure in *M* noch vielleicht um 1 oder $1\frac{1}{2}$ Atmosphären erhöht. Ist z. B. ein Wasser bei 2 oder $2\frac{1}{2}$ Atmosphären mit Kohlensäure imprägnirt, so zieht man es ab unter einem Drucke von 3 — 4 Atmosphären, indem man in den gaserfüllten Raum über dem Wasser noch eine entsprechende Menge Kohlensäure einpumpt. Dieses Uebermaafs des Gases wird von dem Wasser, so lange dieses vollkommen ruhig bleibt, d. h. nicht mit dem Rührschieber gepeitscht wird, nicht absorbiert, sondern übt nur einen Druck auf die Oberfläche desselben aus, der verhindert, dass im Laufe des Abziehens, wobei sich ja natürlich die Dichtigkeit der Kohlensäure in *M* immer mehr und mehr vermindern würde, nicht ein Theil der Kohlensäure aus dem Wasser entweiche. In dem Stande des auf *M* befindlichen Manometers hat man den Maafsstab dafür, wann es während der Operation des Abziehens nöthig ist, wieder eine Portion Kohlensäure in *M* einzupumpen, damit dieser erforderliche Druck nicht aufhöre.

Die Zutropfmaschine wird durch die Fig. 25 und 26 deutlich werden. Sie besteht zunächst aus den beiden starken hölzernen Riegeln

Fig. 25.

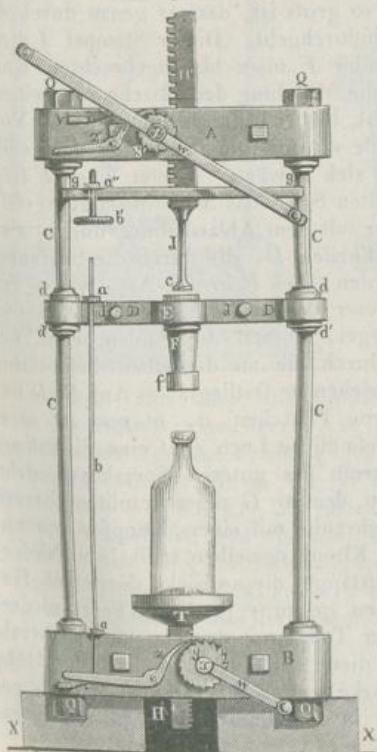
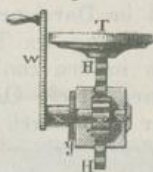


Fig. 26.



A und *B*, die mit einander durch die eisernen Säulen *CC* mittelst der Schrauben *Q* fest verbunden sind. Durch jeden dieser Riegel geht eine eiserne Axe *x* und *x'*, die mittelst der Kurbel *α* und *α'* gedreht werden kann; von diesen beiden Kurbeln ist die obere *α'* (ähnlich wie bei einem Pressbengel an einem Prägestock) noch über *x'* hinaus verlängert, und es befindet sich an diesem verlängerten Ende eine bleierne oder eiserne Kugel, wodurch die ganze Vorrichtung die Wirksamkeit eines Schwungrades erhält, was bei der zum Hindurchtreiben des Korkes durch *F* erforderlichen Kraft nicht unwesentlich ist. An jeder dieser Axen befinden sich zwei gezahnte Räder

der, von denen das eine in einer Höhlung des resp. Riegels sich befindet, das andere außerhalb des hölzernen Riegels liegt. Die Zähne des in dem letzteren sich drehenden Rades greifen in die Vertiefungen zweier gezahnter eiserner Stangen H und H' , wodurch diese also, je nach der Drehung des Rades, gehoben oder herabgelassen werden können. Die Anordnung dieses Räderwerks wird aus der in Fig. 26 gegebenen Durchschnittszeichnung klar werden; x' ist eins der im Inneren der Riegel sich drehenden Räder. In die Zähne der Räder γ und γ' (Fig. 25) greifen die Enden der Sperrkegel z und z' ein, welche durch die Federn σ und σ' fest gegen die Räder gedrückt, ein Zurückgehen derselben, und dadurch das der Stangen H und H' , verhindern. Die untere der gezahnten Stangen H trägt auf ihrem obersten Ende einen Teller T , auf den die zu füllenden Flaschen gestellt werden, und das ganze untere Getriebe dient dazu, diesen Teller mit der Flasche so zu heben, dass die Mündung der Flasche fest gegen den in f an dem Theile F sich befindenden Kautschuck-Wulst gedrückt wird. — Die obere Stange H' trägt nahe an ihrem unteren Ende einen eisernen Riegel, dessen Länge gleich der Entfernung der beiden Säulen von einander ist; derselbe umfasst mit seinen Enden g und g' die Säulen C und C' zur Hälfte, und läuft beim Hinauf- oder Hinabwinden der Stange H' zwischen diesen auf und nieder, so dass dadurch die perpendiculäre Führung der Stange erreicht wird. In das untere Ende der Stange H' ist der stählerne Stempel I eingeschraubt, der beim Niedergange der Stange H' sich in den conischen Messingcylinder F vertieft, dessen Kopf c rund und im Durchmesser gerade so groß ist, dass er genau durch die untere Oeffnung des Theiles F hindurchgeht. Dieser Stempel I dient dazu, den in den conischen Cylinder F oben hineingebrachten Kork durch dessen untere Oeffnung in die Mündung der Flasche zu treiben; sobald der Kork durch F hindurch ist, löst sich durch eine einfache Vorrichtung der Sperrkegel in dem Rade γ , und der Teller mit der gefüllten und verkorkten Flasche bewegt sich abwärts. Dieser Theil F trägt an der in der Zeichnung abgewandten Seite das vom Mischungsgefäße M , Fig. 23, kommende Abflussrohr mit dem Ablasshahne, und ist zwischen zwei gleichen gusseisernen Theilen D , die durch die Schrauben d'' und d''' zusammengehalten werden, bei E in der Art, wie es Fig. 25 und 27 zeigen, eingeklemmt; dieser das Stück F tragende, aus zwei Theilen bestehende gusseiserne Riegel, umfasst die Säulen bei d , und wird in seiner Stellung erhalten durch die an denselben befindlichen Captäler dd' und dd'' , zwischen welchen er festliegt. — Auf B , D und G sind kleine durchbohrte, eiserne Plättchen a , a' und a'' angeschraubt; durch das in a und a' befindliche Loch geht eine Eisenstange b , die auf demjenigen der Hebelarme des unteren Sperrkegels steht, unter den die Feder σ drückt. In dem an G angeschraubten eisernen Plättchen a'' befindet sich eine Schraube mit einem Knopfe, von unten nach oben eingeschraubt; der Knopf derselben trifft beim Niedergange von G gerade auf die Eisenstange; diese drückt durch den Hebelarm z des Sperrkegels die diesen gegen γ pressende Feder nieder; der Sperrkegel springt aus und der Teller mit der Flasche sinkt herab. Diese in a'' befindliche Schraube dient auch dazu, je nach der Höhe der Flaschen und der Länge der Körke weiter auf- oder niederwärts geschraubt zu werden, um es dadurch in der Gewalt zu haben, den Sperrkegel z eher oder später auszulösen.

Das Stück *F* der Maschine mit dem Abflussrohr *V* und dem Ablasshahn *A*, sowie dem unteren Ende des Gasrohres *S* zeigt Fig. 27 im Durchschnitt. *F* ist ein conischer Messingcylinder, der, wie oben erwähnt und wie es Fig. 27 zeigt, zwischen die eisernen Riegel *D* eingeklemmt ist, und an seinem unteren Ende einen mit einem Schraubengewinde versehenen Rand *f* besitzt. Nachdem gegen letzteren ein ziemlich dicker Ring *g* von vulkanisirtem Kautschuck gelegt worden ist, wird die Kapsel *f'* auf den Rand *f* aufgeschraubt, und dadurch in der Weise, wie die Figur es zeigt, der Kautschuckring im Inneren der Kap-

Fig. 25.

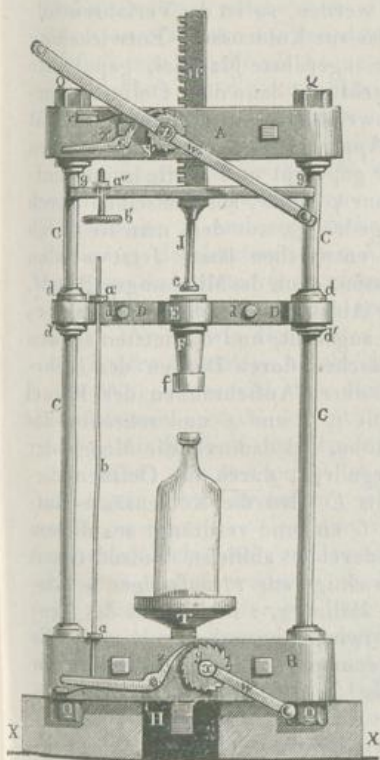


Fig. 26.

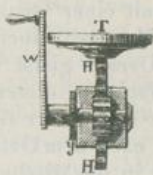
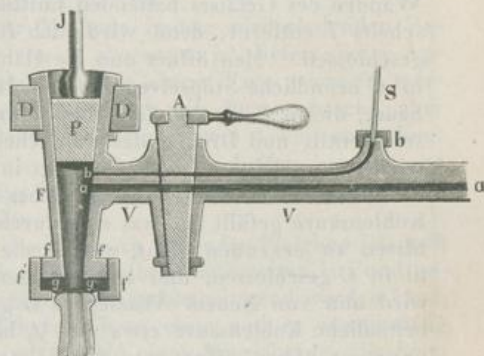


Fig. 27.



sel gehalten. Das letzte und dünnste Ende von *F* tritt noch etwas aus diesem Kautschuckringe hervor, so dass es eben in die Mündung der zum Füllen untergesetzt und gegen *g* gedrückten Flasche hineinragt. Der innere conische Raum von *F* ist genau ausgedreht und polirt; in ihn münden, wie aus Fig. 27 ersichtlich, die Röhren *a*, durch welche das Wasser ausfließt, und die Gasröhre *b*, durch welche in der Flasche derselbe Druck wie im Mischungsgefäße hergestellt wird. Soll das Wasser abgezogen werden, so wird zunächst die Flasche unter die Mündung von *F* gebracht und fest gegen *g* gedrückt; darauf ein vorher bereits durch Wasserdämpfe erweichter Kork *P* in die obere Oeffnung von *F* gebracht, und dann mittelst des Stempels *I* soweit in den sich verjüngenden conischen Theil hineingepresst, dass sein unteres Ende genau, wie die Figur es zeigt, sich über der Mündung des Gasrohres

b befindet, hierdurch ist also nach oben hin *F* durch den eingepressten Kork *P* luftdicht verschlossen; dann öffnet man den Hahn *A*, und das Wasser fließt nun, vermöge seiner eigenen Schwere ruhig und ohne den geringsten Verlust an Kohlensäure durch *a* und den unteren Theil von *F* in die Flasche. Ist diese gefüllt, so wird der Hahn geschlossen und der Kork *P* nun gänzlich durch *F* hindurch in die Mündung der Flasche gepresst, wo er sich augenblicklich wieder ausdehnt und sogleich luftdicht schließt. Ist der Kork hindurch, so erfolgt die Auslösung und das Herabsinken der Flasche.

Soll der in dem bisher Gesagten, in seinen einzelnen Theilen beschriebene Apparat zur Fabrikation gebraucht werden, so ist das Verfahren folgendes: zunächst wird in *B*, Fig. 20, das zur Kohlensäure-Entwicklung bestimmte, mit einer Quantität Wasser angerührte Material, gepulverte Kreide oder Magnesit, durch *b'* eingebracht und dann diese Oeffnung verschlossen. Darauf gießt man die Schwefelsäure in *C* und verschließt ebenfalls. Nachdem dieser Theil des Apparates so vorbereitet worden ist, wird das Gasometer *G* voll Wasser gepumpt und so die in ihm enthaltene Luft, nach dem Oeffnen der Hähne *p* und *P*, aus demselben durch das Rohr *D'''* in das Mischungsgefäß *M* gedrängt, aus dem man sie durch Oeffnen der auf *R* befindlichen Kapsel entweichen lässt. Jetzt werden sämtliche Hähne des Apparates geschlossen, dann das Mischungsgefäß *M*, welches nach der Seite hin, wo sich der Ablass-Hahn befindet, etwas geneigt ist, ganz mit destillirtem Wasser angefüllt, und die letzten an den Wänden des Gefäßes haftenden Luftbläschen durch Drehen des Rührscheits *T* entfernt; dann wird auch *R* durch Aufschrauben der Kapsel geschlossen. Man öffnet nun die Hähne *z*, *r* und *x* und schraubt das in *C* befindliche Stöpselventil in die Höhe, um dadurch die Menge der Säure, die in *B* hinabfließen soll, zu reguliren; durch das Oeffnen dieses Ventils und Drehen des Rührscheits *E* wird die Kohlensäure-Entwicklung geleitet. Dieses Gas tritt in *G* ein und verdrängt aus diesem das darin befindliche Wasser, welches durch *t''* abfließt. Sobald *G* mit Kohlensäure gefüllt ist, was sich durch einige aus *t''* aufsteigende Gasblasen zu erkennen giebt, werden die Hähne *x*, *z* und *r* und das Ventil in *C* geschlossen, und so die Gasentwicklung unterbrochen. — Es wird nun von Neuem Wasser in *G* gepumpt, so lange, bis die darin befindliche Kohlensäure etwa auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ ihres Volums zusammengedrückt ist. Dann öffnet man die Hähne *p* und *P* und setzt dadurch das in *M* befindliche Wasser unter gleichen Druck mit der in *G* befindlichen Kohlensäure. Beim Oeffnen des Hahns *A*, Fig. 23 und 27, wird das in *M* befindliche Wasser durch den auf ihm lastenden Druck durch das Abflussrohr *a* und den Hahn ausgetrieben. Die in *M* eingeschlossene Wassermenge muss man ausgemittelt haben, um zu wissen, wieviel man abzulassen habe, damit ein zur Anwendung nöthiges Quantum in *M* zurückbleibe; diese von der ganzen Wassermenge in *M* abzuziehende Portion lässt man nun durch den Ablasshahn ausfließen, wobei aber zu bemerken ist, dass während dieser Operation der an dem Gasrohr *S* befindliche kleine Hahn *s* geschlossen bleiben muss, weil sonst durch diesen beim Oeffnen des Hahnes *A* eine Communication des über der Wasserfläche befindlichen, mit Kohlensäure erfüllten Raumes in *M*, mit der Atmosphäre hergestellt werden, und eine Portion Kohlensäure aus diesem entweichen würde. — Das Manometer *Q* zeigt die Dichtigkeit der Kohlensäure an, und da diese durch das Austreten

einer ganzen Menge Wassers aus *M* verringert ist, so muss demselben durch Nachpumpen von Wasser aus *G* abgeholfen werden. Man sieht leicht ein, dass bei dieser Methode das Gas im Gasometer stets unter demselben Druck ist wie im Mischungsgefäße *M*.

Man sättigt nun das in *M* zurückgebliebene Wasser, unter einem Drucke von $1\frac{1}{2}$ — 2 Atmosphären etwa, mit Kohlensäure, schließt dann den Hahn *P* und öffnet *R*, um die über dem Wasser in *M* befindliche Kohlensäure entweichen zu lassen. Zur vollständigeren Erreichung dieses Zweckes öffnet man den Hahn *P* ein wenig, und bewirkt auf diese Weise durch die aus *G* nachdringende Kohlensäure in *M* eine Luftströmung, welche von *P* nach *R* über dem Wasser weggeht. Zu diesem Wasser werden dann die verschiedenen Ingredienzien theils in Substanz, theils als Lösungen durch *R* hinzugehan; man bedient sich hierbei, um die atmosphärische Luft abzuschließen, eines möglichst in *R* schließenden Trichters, an dessen Wand ein kleines Rohr von oben nach unten läuft, durch welches dann die durch die hinzugekommenen Ingredienzien aus *M* verdrängte Kohlensäure austritt. Darauf wird *R* wieder geschlossen, *P* ganz geöffnet und durch Drehen des Rührscheits *T* und entsprechendes Nachpumpen von Wasser in *G* die Sättigung des letzteren mit Kohlensäure bis zu dem erforderlichen, auf dem Manometer *Q* abzulesenden Punkte bewerkstelligt. —

Das Abziehen des Wassers und Füllen auf Flaschen geschieht dann in der Weise, wie dies weiter oben, bei Erklärung des Ablasshahns und der Zupfropfmaschine beschrieben worden ist.

Wegen der sich bei dieser Methode immer wiederholenden Manipulationen, sobald der Inhalt von *M* abgezogen ist, liefert dieser Apparat, hinsichtlich der Flaschenzahl die in einem Tage producirt werden kann, ein weniger günstiges Resultat als der Bramah'sche; aber es können doch immerhin, wenn derselbe von zwei Arbeitern bedient wird, wovon der eine nur von Zeit zu Zeit zu helfen braucht und zwischendurch noch anderweitig beschäftigt werden kann, circa 700 Flaschen täglich producirt werden.

Hinsichtlich der gefüllten sowie der zu füllenden Flaschen ist noch zu bemerken, dass ein Zerspringen derselben nicht selten ist, und namentlich beim Füllen für den Arbeiter sehr gefahrbringend werden kann, weshalb dieser sich dabei möglichst schützen muss und es zweckmäßig ist, die zu füllenden Flaschen mit irgend einer Vorrichtung, die beim Arbeiten aber nicht zu sehr im Wege seyn darf, zu umgeben, um die beim Zersprengtwerden der Flaschen umhergeschleuderten Glassplitter zurückzuhalten. — Die gefüllten Flaschen werden sofort nach dem Füllen von einem anderen Arbeiter in Empfang genommen, der den Kork mit einer Schlinge aus Draht oder Bindfaden, die an dem Halse der Flasche befestigt wird, überzieht, um dadurch ein Wiederaustreiben der Korke zu verhindern. Beim Aufbewahren müssen die Flaschen liegen, weil beim Stehen beständig Kohlensäure durch den Kork entweicht; beim Liegen ist dies, wohl in Folge davon, dass der Kork durch die beständige Berührung mit dem Wasser dichter ist, nicht der Fall.

Die hier beschriebenen Apparate bezwecken also, wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, zunächst die Bereitung derjenigen Wasser, die, auf Flaschen gefüllt, zum Gebrauch kommen sollen, die also denen auf Flaschen von der Quelle aus versandten natürlichen entsprechen

So lange solche gefüllte Flaschen nicht entkorkt werden, erhalten sich die in ihnen enthaltenen künstlichen Wasser, selbst solche, die einen reichlichen Eisengehalt besitzen, jahrelang unverändert, ohne auch nur Spuren eines Sediments irgend einer Art auszuscheiden. Nach dem Entkorken aber, also beim Genuße des in ihnen befindlichen Wassers, müssen nothwendig, da die Bedingungen, unter denen es entstand, aufgehoben werden, sey es durch den Verlust an Kohlensäure, oder durch die Einwirkung der eindringenden Luft, Veränderungen eintreten, so dass also nur der erste Becher, der einer solchen Flasche entnommen wird, genau der wahre Repräsentant der Quelle ist, der es nachgebildet wurde, während alle folgenden, dem Inhalte der Flasche entnommenen Portionen mehr oder weniger Veränderungen erlitten haben, die größtentheils auf einem Verluste der den Wassern eigenthümlichen Gasarten beruhen, ein Umstand, dem natürlich sowohl die an der Quelle gefüllten und in Flaschen versandten, als die nachgebildeten unterworfen sind. Man hat diesem Uebelstande dadurch abzuhelpen gesucht, dass man die Flaschen durch mit eigenthümlichen Ventilatoren versehene Stöpsel verschloss, durch welche das Wasser zum Theil ablaufen konnte, ohne dass ein Hinzutreten der Luft stattfand, während indessen dennoch ein theilweises Entweichen der Gase aus dem in der Flasche Zurückbleibenden nicht verhindert wird. Uebrigens tritt einerseits der Kostenpunkt, sowie andererseits die leichte Verletzung des Mechanismus der allgemeineren Einführung solcher Verschlüßungen hindernd entgegen.

Auch diesen unabwendbaren Veränderungen eines Wassers nach dem Entkorken der Flasche zu begegnen, und im Stande zu seyn, den an den künstlichen Quellen Hülfe Suchenden jeden Augenblick ein Product zu bieten, das dem der natürlichen Quelle vollkommen gleich sey, ist man vielfach bemüht gewesen (und laufen fast alle Bemühungen dieser Art darauf hinaus), das nachgebildete Wasser beständig unter demselben Druck von kohlensaurem Gase und bei abgeschlossener atmosphärischer Luft zu erhalten; so dass der letzte Tropfen noch unter denselben Bedingungen aus dem das Quellen-Becken repräsentirenden Behälter ausfließt, als die ersten Portionen. — Am vollständigsten wird dies erreicht in denjenigen Anstalten, die man mit dem Namen von Brunnen- oder Kurgärten belegt, wie sich solche z. B. in Dresden, Berlin, Braunschweig, Hannover und a. O. befinden, und deren innere Einrichtung eigentlich nur auf einer zweckmäßigen Trennung und Vertheilung, resp. Anordnung der einzelnen Theile der oben beschriebenen Apparate beruht; indem man anstatt eines dort erwähnten und beschriebenen Mischungsgefäßes, in Anstalten der oben besprochenen Art, deren so viele zur Anwendung bringt, als man natürliche Quellen zu repräsentiren beabsichtigt. Die Anlage und Erhaltung solcher größerer Institute ist jedoch mit nicht unerheblichen Kosten verbunden, und es sind deshalb zu diesem Behufe mannigfach vereinfachte und in zierlichere Formen gebrachte Apparate construirt, die allerdings ihren Zweck, ein in ihnen enthaltenes Fluidum bis zu einem gewissen Grade mit Kohlensäure zu sättigen, dieses so mit Kohlensäure gesättigte Fluidum unter einem bestimmten Druck von kohlensaurem Gas zu erhalten und ausfließen zu lassen, und auf diese Weise ein moussirendes Getränk zu liefern, wohl erfüllen, aber die durchaus bei weitem nicht ausreichend sind, um in ihnen ein Mineralwasser zu bereiten, das als eine Nachbildung in dem Sinne

angesehen werden könnte, wie sie weiter oben besprochen worden ist. — Dennoch sind diese kleinen Apparate, namentlich wie man sie jetzt schon ziemlich verbreitet findet, und mit dem Namen der Liebig'schen Apparate in Deutschland meistens benennt, zu vielen Zwecken sehr brauchbar und darum wohl werth, hier einige nähere Berücksichtigung zu finden, da überdies ihre Construction eine recht sinnreiche ist. Die größte Aehnlichkeit besitzen sie hinsichtlich des Princips, wonach sie construirt worden sind, mit einem von Briet¹⁾ gefertigten Apparate; doch ist die Construction der sogenannten Liebig'schen Apparate noch einfacher und derselbe in Folge dessen leichter zu handhaben.

Dieser Apparat, Fig. 28, ist eine starke, aus Steingut geformte Flasche, deren Inneres, wie dies Fig. 29 im Durchschnitt zeigt, durch den doppelten Boden *A* in zwei Abtheilungen *B* und *C'* getheilt ist, wovon die obere *C'* etwa $1\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$ preufs. Maafs Flüssigkeit fasst, ohne ganz davon erfüllt zu seyn, die untere *B* aber nur etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser aufnimmt.

Fig. 28.



Fig. 29.



Der untere Raum *B* ist der Kohlensäuregenerator; er wird gefüllt durch die Oeffnung *b*, und diese dann verschlossen durch den Zinnpfropfen, Fig. 30. — Dieser Stopfen ist ein solider Körper von Zinn *A*, der vermittelt einer Bajonetschloss-Einrichtung im Halse der Oeffnung *b* befestigt wird. In den Körper des Stopfens *A* ist eine Falz vertieft, in der Weise, wie dieses die Zeichnung angiebt, worin ein Ring von vulkanisirtem Kautschuck *G* liegt. Ueber diesem Kautschuckringe befindet sich ein zinnener Reif *B*, von der in der Zeichnung angegebenen Form, der sich auf dem viereckigen Theile *A'* des Zinnkörpers rück- und vorwärts bewegen, aber nicht drehen kann. Derselbe dient eines Theils zum Befestigen der ganzen Verschliessung in den Oeffnungen des Apparates, andern Theils als feste Widerlage, gegen welche sich beim Drehen der Schraubenmutter *C*, der Kautschuck-Ring *G* presst,

¹⁾ Bulletin de la société d'encouragement etc. 1846. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 107.

indem durch dieses Drehen der Schraubenmutter, die auf einem, in dem obern Theil des Körpers *A* eingeschnittenen Gewinde geht, ein Anziehen des ganzen Körpers *A* und zunächst des Gummiringes *G*, gegen den in dem Bajonnettschloss feststeckenden Reifen *B* veranlasst wird; dadurch presst sich das Gummi fest gegen die Wände des Halses und bewerkstelligt den hermetischen Verschluss. — Der Boden *A*, Fig. 29, welcher den inneren Flaschenraum *C* von *B* trennt, ist bei *a*, wie dies in der Zeichnung durch die schwarzen Linien angedeutet ist, durch einige ganz feine Haarröhrchen-Oeffnungen durchbrochen, welche der in *B* entwickelten Kohlensäure als Ausweg dienen. Der über *A* befindliche Raum *C* ist zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt, die darin

Fig. 29.



Fig. 30.

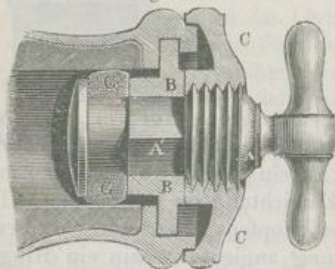
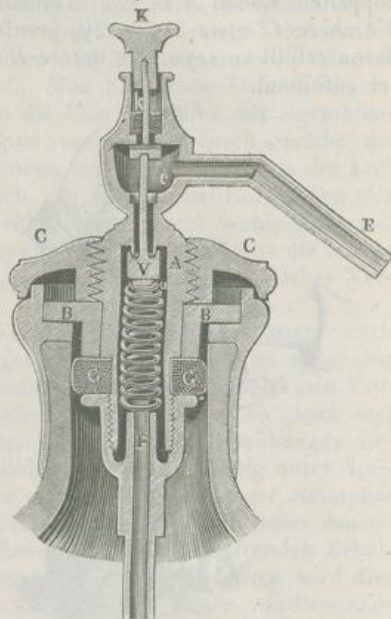


Fig. 31.



mit Kohlensäure gesättigt werden soll. — Dieses Gas entweicht durch die kleinen Oeffnungen bei *a*, und nimmt seinen Weg durch die ganze Höhe der in *C* befindlichen Flüssigkeit, während andererseits von der Flüssigkeit in *C* nichts durch diese Röhrchen in *B* fließt, eines Theils wegen der Enge der Röhrchen, anderen Theils wegen des in *B* herrschenden größeren Druckes, so dass also in *C* eine Flüssigkeit mit Kohlensäure imprägnirt werden kann, ohne mit den Ingredienzien zur Kohlensäure-Entwickelung sich zu vermischen. — Der eigentliche Hals der Flasche *C* wird nun durch eine Vorrichtung geschlossen, die ebenfalls aus Zinn besteht, und bestimmt ist, die mit Kohlensäure imprägnirte Flüssig-

keit aus *E* ausfließen zu lassen. Diese Vorrichtung zeigt Fig. 29 bei dem vollständig hergerichteten Apparate, Fig. 31, etwa in natürlicher Größe und im Durchschnitt. — Der Theil *A* ist ganz analog dem vorher beschriebenen Zinnpfropfen, Fig. 30, und wird auch auf die nämliche Weise in den Halse der Flasche luftdicht eingesetzt und befestigt. Der Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass dieser (Fig. 31) nach oben in den urnenartig geformten Theil ausgeht, während jener mit einer Handhabe zum Umdrehen versehen ist, dieser seiner ganzen Länge nach eine Durchbohrung hat, während sie jenem fehlt. Diese Durchbohrung oder diese Hohlräume im Inneren des Zinnkörpers bilden drei weitere Räume *a*, *e* und *k*, die durch zwei engere mit einander verbunden sind. Unten an den Hohlraum *a* ist das zinnerne Rohr *F* geschraubt, das bis auf den durchlöchernten Boden *A*, Fig. 29, der Flasche geht. Auf dem Ende, mit dem dieses Rohr in den Hohlraum *a* (Fig. 31) des Stopfens hineinragt, ruht eine starke Spiralfeder, die gegen das Ventil *V*, und dadurch dieses gegen den kleinen, röhrenförmigen Fortsatz des in die Urne *e* führenden Canals drückt. Dieses Ventil ist ein kleiner Zinnkörper mit einem Stiele, ebenfalls von Zinn; der letztere geht durch den Canal in die Urne *e* und wird unten, wo das eigentliche Ventil *V* gegen den in die Urne führenden Canal gepresst wird, von einem kleinen Kautschuckringe umschlossen, gegen den der kleine, röhrenförmige Ansatz des Canals drückt, und dadurch einen luftdichten Verschluss bewirkt. Auf das obere Ende des Ventilstieles drückt von oben ein an dem Knopfe *K* befestigtes Stäbchen von Zinn, welches durch eine Lage von Gummischiebchen, auf dem Boden von *k*, hindurchgeht. Das von dem inneren Raume der Urne ausgehende, im Winkel gebogene Rohr *E* ist zum Abfließen bestimmt. Drückt man nun auf den Knopf *K*, so wird man auch das Ventil *V* abwärts bewegen, und dadurch den zur Urne und dem Abflussrohre *E* führenden Canal öffnen.

Soll dieser Apparat beschickt werden, so nimmt man die obere Verdichtung ab, und füllt den oberen Theil *C* der Flasche ganz mit Wasser, oder einer entsprechenden Salzlösung oder Wein, je nachdem man das moussirende Getränk beabsichtigt, an. — Gesetzt es sey Wasser, so gießt man nun oben so viel wieder ab, als in dem unteren Raume *B* zur Entwicklung von Kohlensäure erforderlich ist, was sich nach der Größe des Apparates richtet, und setzt dann die Verdichtung mit dem Rohre luftdicht auf. — Die aus *C* entnommene Portion Wasser gießt man nun in *B*, nachdem man vorher die Flasche geneigt hat, und schüttet dazu doppelt kohlen-saures Natron und Weinsteinsäure, ungefähr in dem Verhältniss von 4 zu 3, wovon man aber zweckmäßiger, am besten die Weinsteinsäure, in Form kleiner Krystalle verwendet, damit nicht bei Anwendung gepulverter Substanzen die Lösung zu rasch und dadurch eine zu stürmische Entwicklung der Kohlensäure erfolge. Darauf verschließt man durch den Zinnstopfen rasch die Oeffnung und überlässt den Apparat etliche Stunden sich selbst. Die sofort beginnende Kohlensäure-Entwicklung geht in dem Maasse fort, als sich die Substanzen im Wasser lösen. Die entwickelte Kohlensäure steigt durch die Haarröhrchen des Bodens *A* in *C*, wird hier von der Flüssigkeit absorbiert, welche Absorption man noch durch oftmaliges Bewegen der Flasche begünstigen kann; das nicht absorbirte Gas steigt durch die Flüssigkeit hindurch und sammelt sich oberhalb derselben in

C, so dass von dieser Kohlensäure ein Druck auf die Oberfläche der darunter befindlichen Flüssigkeit ausgeübt wird, der sie zwingt, durch das bis auf den Boden *A* reichende Rohr bis zu dem Ventile *V* in die Höhe zu steigen. Wird nun durch einen Druck auf den Knopf *K* die durch das Ventil vermittelte Verschlussung des zu der kleinen Urne führenden Canales aufgehoben, so presst sich die moussirende Flüssigkeit durch den Canal in die Urne, und strömt aus dieser durch das Abflussrohr *E* in das untergehaltene Gefäß. — Will man mit diesem Apparate ein Getränk erzeugen, das seine Kohlensäure nicht schon beim Ausströmenlassen wieder entweichen lässt, so ist es erforderlich den Apparat nach seiner Beschickung wenigstens noch 24 Stunden an einem kühlen Orte, am besten in Eis, stehen zu lassen, ehe man das Präparat verbraucht. Ferner ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass man vor der Beschickung des Apparates sich ja genau überzeugen muss, ob die kleinen Röhren im Boden auch nicht verstopft sind, was namentlich, wenn der Apparat längere Zeit nicht gebraucht wurde, der Fall seyn kann. Sind diese Röhren verstopft, so bleibt der entwickelten Kohlensäure kein Ausweg, und sie bricht sich gewaltsam durch ein nicht gefahrloses Zertrümmern des Apparates Bahn. Man beugt einem solchen Zersprengtwerden am besten dadurch vor, dass man nach und vor dem jedesmaligen Gebrauche die Flasche sorgfältig mit lauwarmem Wasser ausspült und sich genau überzeugt, ob, wenn beide Oeffnungen der Flasche offen sind, und man Wasser in den oberen Theil derselben gebracht hat, dieses in den unteren Raum-tröpfelt. — *Bl.*

Minium, syn. mit Mennige.

Mischungsgewicht s. Atome u. Atomgewicht.

Misspickel. Alte bergmännische Benennung für Arsenikies (s. d.). *Th. S.*

Mistbad heisst in der Bleiweißfabrikation die Vorrichtung, wo irdene Töpfe, welche die nöthige Beschickung aus Essig und metallischem Blei enthalten, verdeckt in frischen Mist, eingeschichtet werden, durch dessen Wärme die Reaction zwischen der Säure und dem Metall eingeleitet wird. *Wp.*

Mistelharz s. Viscin.

Mitisgrün s. Grün, Schweinfurter.

Mittelsalze hießen früher die Salze der Erden und übrigen Metalloxyde, während man die der Alkalien Neutralsalze nannte. *Wp.*

Mixtur, von *miscere*, mischen, bedeutet im Allgemeinen soviel als Gemisch, im Besondern versteht man darunter die von Aerzten verordneten flüssigen Mischungen verschiedener Arzneimittel. *Wp.*

Moder s. Humus.

Möhrenöl ist ein flüssiges Oel, welches durch Destillation des ausgepressten Saftes von Mohrrüben (*Daucus carota*) gewonnen wird. Es ist farblos, besitzt in hohem Grade den eigenthümlichen Geruch der Möhren und schmeckt stark und anhaltend. Specif. Gew. bei $+ 12^{\circ}$ = 0,8663. Es ist in Wasser wenig löslich, aber in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf.

Wp.

Mörser, *mortarium*, von *mordere*, beißen, zermalmen, ist das bekannte Instrument, welches man zum Zerreiben oder Zerstoßen von Substanzen anwendet. Das Material, aus welchem die Mörser bereitet werden, ist eben so verschieden, als die Form derselben. Beides entspricht dem besondern Zwecke, zu welchem man den Mörser gebrauchen will. Sehr harte Substanzen werden in Achat- oder Stahlmörsern zerkleinert und zerrieben, für minder harte gebraucht man Mörser von Eisen, Messing, Porcellan oder Glas. Auch Serpentin, Porphyr und Marmor werden zu Mörsern verarbeitet, doch ist Porcellan in den meisten Fällen vorzuziehen, weil es sich nicht so leicht abreibt. Bei einem guten Mörser muss die dazu gehörige Keule mit ihrer Rundung genau in die Vertiefung des Mörsers passen.

Wp.

Mörtel. a. Luftmörtel. Dies Gemenge aus Kalkhydrat, Wasser und Sand dient, wie bekannt, den Maurern zum Verbinden von Steinen. Um ihn von guter, zweckentsprechender Qualität darzustellen, kommt es vorzüglich auf drei Dinge an: 1) auf die Beschaffenheit des verwendeten Kalksteines; 2) auf das richtige Löschen desselben; 3) auf die gleichmäßige Vertheilung des Kalkhydrates in dünnen Schichten zwischen dem Sande. Was die Beschaffenheit und das Brennen der Steine betrifft, so ist das Nöthigste darüber im Art. Kalk, gebrannter, Bd. IV, S. 299 u. ff. bereits angeführt. Bei dem Löschen kommt es vorzüglich darauf an, die möglichst große Vertheilung und Volumenvermehrung des Kalkes zu erzielen. Befeuchtet man den Kalk nur mit so viel Wasser, als er zu binden vermag, was nahezu $\frac{1}{3}$ des Gewichtes des reinen kaustischen Kalkes ausmacht, so zerfällt er unter heftiger Wärmentwicklung zu einem feinen Pulver, welches sich übrigens noch immer scharf anfühlt. Nimmt man gar weniger Wasser, so erhält man ein Kalkpulver, welches sein Volumen noch weniger vergrößert hat, sich sandig anfühlt, und bei nachherigem Uebergießen mit Wasser einen schlechten Kalkbrei liefert. Aus diesem Grunde ist es für den Maurer nicht zweckmäßig, den Kalk in Körben nur ins Wasser zu tauchen bis er sich zu erhitzen beginnt, dann zu Pulver zerfallen zu lassen und nachher durch Zusatz von hinreichendem Wasser in Kalkbrei zu verwandeln. Er saugt bei einem solchen Verfahren anfangs etwa nur $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Wasser auf und vergrößert sein Volumen nicht sehr bedeutend, er »wächst oder gedeiht« schlecht. Guter frisch gebrannter Kalkstein wird erfahrungsmäßig am besten mit etwa seinem dreifachen Gewichte Wasser übergossen und sobald er sich zu löschen beginnt, wobei das Wasser bis zum starken Sieden sich erhitzt, fleißig umgekrückt. Auf diese Weise behandelt liefert er einen steifen Kalkbrei, der einen etwa $3\frac{1}{2}$ mal so großen Raum einnimmt, wie der angewandte Kalk, und $2\frac{1}{2}$ mal dessen Gewicht an Wasser enthält. Löscht man dagegen den Kalk nur zu Pulver und fügt dann soviel Wasser zu, um einen gleich steifen

Brei zu erzielen, so wird dieser kaum das $2\frac{1}{2}$ fache Volumen des Steines einnehmen und nicht zweimal dessen Gewicht an Wasser enthalten.

Bei einem größeren Verbräuche an Kalk pflegt man den Brei »einzu-sumpfen«, d. h. man löscht denselben in einem Troge mit seinem dreifachen Gewicht an Wasser, fügt, nachdem das Löschen unter fleißigem Mengen ganz beendet, noch ebenso viel Wasser hinzu, und lässt den so verdünnten Brei in eine große Grube ablaufen, deren Wände hinreichend porös seyn müssen, um ein rasches Durchlassen des überschüssig zugesetzten Wassers zu gestatten. Mancherlei Vortheile werden hierdurch erzielt. Man kann eine so große Menge Kalk vorrätzig löschen, wie man nicht im Stande wäre auf einmal in Arbeit zu nehmen, wegen der Unmöglichkeit des genügenden Umkruckens und der Herstellung so großer hölzerner Bottiche. In einer Grube selbst aber zu löschen, ist sehr fehlerhaft, weil dadurch in dem Kalkbrei Erdtheile aufgeschlämmt werden, was so gut wie schmutziges Wasser sorgfältigst zu vermeiden ist, indem solche Unreinigkeiten die Festigkeit des Mörtels und sein Anhaften sehr beeinträchtigen. Der meiste Kalk enthält ferner Alkalien, welche zum Theil als kohlen-saure, schwefelsaure u. s. w. Salze beim Trocknen der Mauern auswittern, zum Theil leicht Feuchtigkeit anziehen und dadurch ein Nassbleiben der Oberfläche der Mauern veranlassen. Beides ist von gleichen Nachtheilen in vielen Fällen begleitet, hat man aber viel überschüssiges Wasser nach dem Löschen zugesetzt und lässt dieses durch den Boden abziehen oder gießt es von dem dicken Kalkbrei ab, so wird natürlich die größte Menge der löslichen Salze ausgewaschen. In der Grube gelingt die Entfernung alles überschüssigen Wassers natürlich am besten, und längere Zeit aufbewahrter Kalkbrei ist besser »speckiger«, als frisch bereiteter, da alle noch nicht gleich ganz zerfallenen Körnchen sich nach und nach vertheilen können. Es bildet sich rasch eine Decke von kohlen-saurem Kalk, die das fernere Eindringen der Kohlensäure so vollständig hindert, dass man Kalkbrei noch nach dreihundert Jahren vollkommen gut in Gruben erhalten gefunden hat, mit Ausnahme einer dünnen Decke.

So gut wie die oben angeführten Verhältnisse der Wasseraufnahme und des Wachsens nur bei ziemlich reinem, »fetterem« Kalke richtig befunden werden, so lässt sich auch nur für solchen die Menge des beizumengenden Sandes angeben. 1 Cubikfuß steifer Kalkbrei wird 3—4 Cubikfuß Sand, etwa höchstens 5—6mal sein Gewicht vertragen. Magerer Kalk darf manchmal nur mit seinem gleichen Volumen Sand versetzt werden. Der Sand soll nicht zu fein und nicht zu grob seyn, am besten ist rauher und eckiger. Thoniger, erdhaltiger Sand ist der allerschlechteste; wo man keinen anderen haben kann, soll man wo möglich diese Theile abschlämmen. Bei Mauern aus rauhen Bruchsteinen kann man recht vortheilhaft einen Theil des Sandes durch grobe basel-nussgroße Kiesel ersetzen und dadurch das Volumen des Mörtels bedeutend vermehren.

Die Erhärtung des Luftmörtels ist von mehreren Ursachen bedingt. Durch Aufnahme von Kohlensäure geht das Kalkhydrat, wo es von der Luft berührt wird, rasch in basisch kohlen-sauren Kalk über, indem jenes die Hälfte seines Wassers verliert: $2(\text{CaO} \cdot \text{HO}) + \text{CO}_2 = (\text{CaO} \cdot \text{HO} + \text{CaO} \cdot \text{CO}_2) + \text{HO}$. Das Wasser verdampft und das darin gelöste Kalkhydrat krystallisirt, indem es Kohlensäure anzieht. Eine neue Menge von Kalkhydrat löst sich in dem freiwerdenden Wasser u. s. f. Der

Sand soll den Zutritt der Luft in das Innere der Mörtelmassen vermitteln, da sonst das Kalkhydrat nur sehr langsam Kohlensäure anziehen kann und nur langsam zu einer sehr zerreiblichen Masse eintrocknet. In dieser Beziehung ist es natürlich ganz gleichgültig, welche chemische Zusammensetzung der Sand besitzt, ob es Quarz oder Kalk, Sand u. s. w. ist, sofern er nur den beigemischten Kalkbrei in dünne Schichten vertheilt und auch im Innern der Luft zugänglich macht. Nicht so ist es in Bezug auf die fernere sehr langsam stattfindende Einwirkung, welche zwischen dem Kalk und Quarzsand eintritt. Man hat nämlich gefunden, dass die Quarzkörner in sehr altem Mauerwerk sich ganz angefressen zeigen und dass, wenn man den Kalk in Säure löst und diese verdampft, eine beträchtliche Menge Kieselerde im gallertartigen Zustande abgeschieden wird, ein offener Beweis, dass allmählig eine chemische Verbindung von Kalk mit Kieselerde entstanden ist. Die außerordentliche Festigkeit alles sehr alten Mauerwerkes im Vergleich mit neuem, muss dieser Bildung zugeschrieben werden, und in einigen hundert Jahren wird man die von uns verbrauchten Mörtel ebenso fest finden, wie wir heute den unserer Vorfahren.

Alles schlammige Wasser, so wie das stark salzhaltige, wirkt höchst schädlich bei seiner Anwendung zum Mörtel, ersteres verhindert die unmittelbare Berührung und feste Verbindung der sich ausscheidenden und krystallisirenden Kalktheilchen, letzteres giebt zur Bildung von Ausblühungen und feuchten Mauern Veranlassung.

b. Wasser- oder Hydraulischer Mörtel, Cäment (s. d. Art. Bd. II, S. 6 u. ff.). Durch Analysen, welche Pettenkofer¹⁾ anstellen liefs, hat er wesentlich zur Erweiterung der Kenntniss des Vorganges bei der Erhärtung des hydraulischen Mörtels beigetragen; er hat nämlich gezeigt, dass der beste Cämentstein, der sogenannte Portlandcäment eine bedeutende Menge, über 8 Proc., von Kali und Natron enthält, dass dies aber auch bei dem Romancäment und den deutschen hydraulischen Kalken der Fall ist, wenn auch in geringerem Grade. Der thonige Bestandtheil der hydraulischen Kalke ist durch diesen Gehalt beider Alkalien sehr leicht schmelzbar geworden, er geht in Schmelzung bei einer Temperatur über, wo der Kalk seine Kohlensäure noch nicht verloren hat, daher noch nicht die Kieselsäure übersättigt. Wird aber das Pulver des Steines nach vollendetem Brennen mit Wasser angerührt, so verdrängt der Kalk die Alkalien, welche sich lösen, und bildet zeolithähnliche Verbindungen, welche die Erhärtung der Masse bedingen.

Ferner hat Pettenkofer gezeigt, dass die physikalische Beschaffenheit des Pulvers des gebrannten Steines von grossem Einfluss ist, dass nämlich der festeste Cäment jeder Zeit von dem Steinpulver geliefert werden wird, welches sich am dichtesten zusammenlegt. Dies wird offenbar bedingt durch die Form der kleinen Theilchen, woraus das Pulver besteht, was man selbst leicht unter dem Mikroskope sehen kann, wenn man das mit Terpentinöl befeuchtete Pulver betrachtet. Das Pulver von deutschen Cämentsteinen zeigte sich hierbei als aus rundlichen Körnern, das des Portlandcäment als aus feinen Blättchen bestehend, ersteres hatte ein specif. Gew. von 2,723, letzteres von 3,05. Als man ein Gläschen mit dem deutschen Cämentpulver füllte, so nahm es 17,53

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 358 u. ff. aus dem Kunst- und Gewbl. Bayern.

Grm. davon auf, dem ermittelten specif. Gew. zu Folge hätte dies Gläschen 19,63 Grm. Portlandcämentpulver fassen müssen, es nahm aber in Folge der Fähigkeit dieser Pulvertheilchen, sich dichter aneinander zu legen, 31,788 Grm. auf, oder anders ausgedrückt, ein bayrischer Cubikfuß fasste 45 Pfd. deutschen Cämentpulvers, musste nach dem specif. Gew. berechnet 50 Pfd. Portlandcäment aufnehmen, wog aber 83 Pfd., also 33 Pfd. mehr.

Aehnliches ist bereits früher von Gay-Lussac beim Gyps beobachtet worden, er fand nämlich, dass Gyps aus den härtesten Gypssteinen gebrannt auch die härtesten Gypsgüsse liefern.

Der durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure unbrauchbar gewordene hydraulische Cäment lässt sich durch nochmaliges Brennen bisweilen etwas verbessern, liefert jedoch unter keinen Umständen mehr ein gutes Product.

Mit gleichen Theilen feinem Sand gemengt, erlangt der Portlandcäment eine außerordentliche Härte, zu Bewurf an der Luft verträgt er je nach der Festigkeit, die man verlangt, 4—5mal sein Vol. an Sandzusatz. Die mit Wasser angerührten Massen müssen rasch verarbeitet werden und man muss außerdem Sorge tragen, dass sie nicht zu rasch austrocknen. Am festesten werden sie, wenn sie einige Wochen in Wasser liegen bleiben.

Pettenkofer macht mit Recht darauf aufmerksam, dass man vielleicht mit dem größten Vortheil manche Mergel in gute Cämente verwandeln könne, wenn man sie mit Kochsalzlösung getränkt brenne. Er verspricht darüber weiter Versuche anzustellen. V.

Mohnöl s. Fette. Bd. III, S. 99.

Mohnsäure syn. mit Mekonsäure.

Mohr heißen von ihrer schwarzen oder grauen Farbe mehrere Präparate, die übrigen in ihrer Darstellung und chemischen Constitution sehr verschieden sind. (Vergl. d. Art. Aethiops, Eisenmohr, Platinmohr, Iridiummohr.) Wp.

Mohrenkopf ist der Name eines jetzt nicht mehr gebräuchlichen Kühlapparats. Er bestand in einem den Helm der Destillirblase einschließenden und darüber hinaus ragenden metallenen Mantel, in welchen beständig kaltes Wasser hineingeleitet wurde, während das heiß gewordene durch eine seitliche Oeffnung oben abfloss. Wp.

Moiré métallique, Metallmoiré. Alard machte 1814 die Entdeckung, dass, wenn verzinnertes Eisenblech mit Königswasser übergossen, dieses mit Salpetersäure abgespült und dann mit Kalilauge die Fläche abgewaschen wird, der Spiegel derselben verschwindet und statt dessen perlmutterartige Zeichnungen darauf zu sehen sind, deren Glanz man erhält, indem man sie mit einem durchsichtigen, entweder farblosen oder beliebig gefärbten Firniss überzieht. Dies rührt von der Krystallisation des Zinnes her. Deshalb erhält man auch verschiedenes Moiré, je nachdem das Zinn rascher oder schneller erstarrt ist. Durch stellenweises oder über die ganze Fläche ausgedehntes Schmelzen der Zinndecken und rasches oder langsames Abkühlen kann man

feineren oder größeren Moiré erhalten und einigermaßen Zeichnungen hervorrufen. 200 Thle. feines Zinn mit 2—3 Thln. Kupfer und 2 Thln. Arsen legirt, soll die schönsten Zeichnungen geben, Bleigehalt aber sehr nachtheilig seyn. Auch die Unterlage ist nicht gleichgültig. Sehr gutes Eisen ist hartem vorzuziehen. Auf reinem Zinn, selbst auf manchen Stanniolblättern lässt sich ebenfalls das Moiré herstellen. V.

Molybdän. — Wasserblei. — Einfaches Metall. — Von Scheele ¹⁾ 1778 im Molybdänglanz (s. d.) entdeckt, den er zuerst vom Graphit unterschied; das Metall wurde von Hjelm ²⁾ und darauf von Bucholz ³⁾ dargestellt und näher studirt. Die ausführlichsten Untersuchungen über das Molybdän und seine Verbindungen verdanken wir außerdem vorzüglich Berzelius ⁴⁾, Svanberg und Struve ⁵⁾. —

Es kommt in der Natur nur in geringer Menge vor, am häufigsten an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, auch als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz, s. d.) und Molybdänsäure (Molybdänocker, s. d.). — Zeichen: Mo. —

Atomgewicht : 575 (Svanberg und Struve, die 574,829 fanden).

Das Metall wird aus den Oxyden oder selbst aus dem sauren molybdänsauren Kali durch Erhitzen in einem Kohlentiegel bis zur Weißglühhitze erhalten; auf leichtere Weise, wenn eine Oxydationsstufe desselben in einem Porcellanrohr ins Weißglühen gebracht wird, während man einen Strom trockenes Wasserstoffgas darüber leitet; auch in dem Knallgasgebläse und in dem Kreise einer starken galvanischen Säule werden die Sauerstoffverbindungen reducirt. Wenngleich die Reduction, die selbst von dem Löthrohr auf der Kohle mit kohlenbarem Natron ausführbar ist, ziemlich leicht geschieht, so bedarf doch das Molybdän zum Schmelzen der stärksten Weißglühhitze. — Es ist dann silberweiß, glänzend, lässt sich etwas ausplatteln und ritzt zwölfköthiges Silber; das specif. Gew. ist zu 7,4 und 8,6 gefunden worden. Das durch Wasserstoff reducirt ist eine graue, pulverförmige Masse, welche beim Reiben Metallglanz annimmt und die Elektrizität leitet. An der Luft bleibt das Metall bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, erhitzt man es langsam, so läuft es erst bräunlichgelb, dann blau an, entzündet sich zuletzt und verbrennt zu Molybdänsäure. Durch Schmelzen mit Salpeter oxydirt es sich mit Heftigkeit, mit Kalihydrat nur schwierig; mit einer Lösung des letztern gekocht, wird es nicht aufgelöst, Salpetersäure oxydirt das Molybdän leicht; concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf, in der Wärme löst es sich darin unter Entwicklung von schwelliger Säure. Verdünnte Schwefelsäure, sowie Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen es selbst beim Kochen nicht an. Von Chlorwasser und Arsensäure wird es gelöst, wenig von Phosphorsäure, Borsäure und den organischen Säuren. Es reducirt Silber- und Quecksilberoxyd, wenn man es damit zusammen-

¹⁾ Scheele opuscula; Bd. 1, S. 200.

²⁾ Crell's chemische Annalen; in den Jahrgängen 1790, 1791, 1792 und 1794.

³⁾ Scherer's Journal der Chem.; 1802 Bd. 9, S. 485. Gehlen's allgemeines Journal der Chem.; 1804 Bd. 4, S. 598.

⁴⁾ Schweigger's Journal; Bd. 22, S. 51; Bd. 23, S. 186. Annalen der Physik; Bd. 4, S. 153; Bd. 6, S. 331; Bd. 7, S. 261.

⁵⁾ Journal für praktische Chemie; Bd. 44, S. 257.

Handwörterbuch der Chemie. Bd. V.

reibt. In einem Strome von Wassergas geglüht, oxydirt es sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas. *Lp.*

Molybdän, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen. Wohl in den meisten Fällen wird man das Molybdän als Molybdänsäure in der zu untersuchenden Substanz haben; wo dieses nicht stattfindet, in den Molybdänoxidul- und Oxydverbindungen, ist es am rathsamsten, durch Salpetersäure oder salpetersaures Kali zu Molybdänsäure zu oxydiren. — Aus der vorher angesäuerten Lösung wird die Molybdänsäure als Schwefelmolybdän gefällt, indem man in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, als noch ein brauner Niederschlag entsteht, den man auf einem gewogenen Filter sammelt; das Waschwasser ist in der Regel etwas blau gefärbt, man muss es daher nochmal mit Schwefelwasserstoff versetzen und den so erhaltenen Niederschlag zum ersten hinzufügen. Nach dem vorsichtigen Trocknen wird das Gewicht des Niederschlages bestimmt, darauf eine gewogene Menge in einem Wasserstoffstrome so lange erhitzt, als noch Gewichtsabnahme stattfindet, und das zurückbleibende Molybdänsulphuret gewogen, woraus die Quantität des Molybdäns im ganzen Niederschlage leicht zu berechnen ist. Statt Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Flüssigkeit zu leiten, kann man auch die neutralisirte Lösung mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzen und nach dem Verdünnen mit Wasser aus der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure das Schwefelmolybdän fallen; man digerirt den Niederschlag einige Zeit mit der Säure und verfährt dann gerade so, wie vorhin angegeben ist. — Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak lassen sich genau auf die Weise bestimmen, dass man dieselben im Wasserstoffstrome mit einer einfachen Spirituslampe erhitzt; bei dieser Reduction bildet sich das Oxyd, welches durchaus nicht flüchtig ist und das nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome gewogen wird. — Die Molybdänsäure in alkalischen Lösungen kann man mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fallen. Die Flüssigkeit wird vorher mit Salpetersäure neutralisirt, dann basisch salpetersaures Quecksilberoxydul hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; man sammelt ihn nach einigen Stunden auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, süßt ihn mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100°. Ein gewogener Theil desselben wird durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffstrome in Oxyd verwandelt und aus der Menge desselben die Quantität des Molybdäns im ganzen Niederschlage berechnet.

Von den Metalloxyden, deren Schwefelverbindungen nicht in einem alkalischen Schwefelmetall löslich sind, kann die Molybdänsäure dadurch getrennt werden, dass man entweder die Lösung derselben mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt und filtrirt, oder die trockene Verbindung mit 3 Theilen Schwefel und eben so viel kohlen-saurem Natron zusammenschmilzt, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt und filtrirt. In beiden Fällen ist in der filtrirten Lösung alles Schwefelmolybdän enthalten, welches man mit einer verdünnten Säure ausfällt, wie oben angegeben ist; auf dem Filter bleiben nach dem vollständigen Aussüßen die übrigen Schwefelmetalle zurück. — Auch durch Schmelzen mit kohlen-saurem Kali oder Natron kann man die Molybdänsäure in Verbindungen von Metalloxyden, die nicht in kohlen-saurem Natron löslich sind, trennen;

Wasser löst aus der geschmolzenen Masse das molybdänsäure und überschüssige kohlen-säure Alkali, aus welcher Lösung, nach Neutralisation mit Salpetersäure, die Molybdänsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt wird. Diese Methode lässt sich auch anwenden zur Analyse der molybdänsäuren alkalischen Erden. — Von den Alkalien wird die Molybdänsäure mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul getrennt (s. oben). *Lp.*

Molybdänchlorid. Mo Cl_2 (Berzelius). Man lässt über Molybdänpulver von atmosphärischer Luft freies Chlorgas streichen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt; gelinde erhitzt, entzündet sich das Metall für einen Augenblick an der Oberfläche, dieses hört aber bald auf und es erscheint ein tief dunkelrothes Gas, das sich in den kälteren Theilen des Apparats zu dunkeln, metallisch glänzenden, dem Jod ähnlichen Krystallen condensirt. Sie sind leicht schmelzbar und sublimiren bei einer geringen Hitze. An der Luft rauchen sie im ersten Augenblick, zerfließen dann und die anfangs schwarze Farbe der Flüssigkeit geht durch blaugrün, grüngelb, dunkelroth, rostfarben endlich in gelb über. In einem Gefäße aufbewahrt, das atmosphärische Luft enthält, absorbiren sie Sauerstoff, und über den Krystallen setzt sich ein Sublimat von Biacichlorid ab. Das Molybdänchlorid, in Wasser geworfen, löst sich darin mit solcher Heftigkeit, dass die Flüssigkeit braust und kocht, als wenn sich ein Gas entwickelte, was aber nicht der Fall ist. Eine geringe Menge des Chlorids, mit vielem Wasser übergossen, giebt eine Lösung, welche durch die oxydirende Einwirkung der Luft bald grün oder blau wird; eine concentrirtere Lösung hält sich recht gut und kann in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet werden, worauf das Chlorid mit schwarzer Farbe zurückbleibt. — In aufgelöster Form kann man das Chlorid außerdem erhalten, wenn man Molybdänmetall mit Salzsäure digerirt und von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe erhalten hat; oder wenn Molybdänsäure und Molybdänpulver zusammen mit Salzsäure digerirt werden, bis alle Molybdänsäure aufgelöst und die Flüssigkeit roth geworden ist; statt des Molybdäns kann man auch metallisches Kupfer anwenden. Aus allen diesen Lösungen fällt Ammoniak Molybdänoxydhydrat. — **Basisches Molybdänchlorid** wird erhalten durch Lösen des Oxydhydrats im Chloride; beim freiwilligen Verdunsten bleibt eine dunkle, nicht krystallinische, leicht blau werdende Masse zurück, die sich im Wasser leicht wieder löst.

Molybdänchlorid-Ammonium. Man versetzt, nach Berzelius, eine Lösung des Chlorids nur so lange mit Ammoniak, bis der Niederschlag anfängt bleibend zu werden; nach dem freiwilligen Verdunsten schießt das Doppelsalz in kleinen, braunen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. *Lp.*

Molybdänchlorür. Mo Cl (Berzelius). Existirt in zwei Modificationen, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Die eine wird erhalten, wenn man Oxydulhydrat bis zur Sättigung in Salzsäure löst und die dunkle Flüssigkeit verdunstet, wo alsdann eine schwarze, zähe und endlich zerborstene Masse zurückbleibt. Sie ist in Wasser löslich, giebt, im luftleeren Raume erhitzt, Wasser und Salzsäure, während ein in Wasser unlösliches Pulver, ein basisches Chlorür, zurück-

bleibt. — Die andere Modification wird so bereitet, dass man über glühendes Molybdänmetall Molybdänchlorid in Gasform leitet, welches absorbirt wird und das Molybdänpulver in eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelrothe Masse verwandelt. Bis zu einer Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, in einem Gefäße erhitzt, das den Luftwechsel nicht zulässt, bildet sie ein verworren krystallisirtes, dunkel ziegelrothes Sublimat. In kaltem und heißem Wasser, sowie in warmer Salzsäure, ist dieses Molybdänchlorür unlöslich; mit Kali digerirt, entsteht Chlorkalium mit Hinterlassung von schwarzbraunem Oxydulhydrat.

Molybdänchlorür-Ammonium. Molybdänchlorür mit Salmiak gemischt, giebt ein dunkles, krystallisirbares Doppelsalz.

Molybdänchlorür-Kalium. Bringt man in eine Flasche Quecksilber und eine Lösung von Molybdänoxyd in Salzsäure und schüttet allmählig flüssiges Kaliumamalgam hinzu, so entsteht eine dunkle Flüssigkeit, die beim Abdampfen ein völlig schwarzes, efflorescirendes Salz, eine Doppelverbindung von Chlorkalium mit Molybdänchlorür giebt. Beim Auflösen in Wasser hinterlässt sie ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz, welches sich durch im Ueberschuss hinzugekommenes Kali gebildet hat. *Lp.*

Molybdäncyanid, -cyanür, -supercyanid. Im isolirten Zustande sind sie unbekannt, nach Berzelius kann man aber die Niederschläge, welche Blutlaugensalz in Lösungen des Molybdänoxyds, -oxyduls und der Molybdänsäure in Säuren hervorbringt, als Verbindungen dieser Körper mit Eisencyanür betrachten. —

Eisen-Molybdäncyanid. Dunkelbraunes Pulver, im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich. Von Ammoniak wird es zersetzt, welches an die Stelle des Molybdäns tritt, so dass sich in der Flüssigkeit Ammoniumeisencyanür und Molybdänoxydhydrat in Auflösung befinden. Dieses kann durch etwas Salmiak gefällt, oder das Auflösen desselben gleich anfangs durch Zusatz von etwas Salmiak zum Ammoniak verhindert werden. —

Eisen-Molybdäncyanür. Dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe löslich. In der ammoniakalischen Lösung bringt Salmiak einen braunen Niederschlag hervor, während die darüber stehende Flüssigkeit eine schwache Purpurfarbe behält. —

Eisen-Molybdänsupercyanid. Der Niederschlag besitzt eine etwas hellere, rothbraune Farbe, als die vorhergehenden. Blutlaugensalz im Ueberschuss zugesetzt, löst ihn mit derselben Farbe wieder, Ammoniak löst ihn dagegen augenblicklich zu einer farblosen Flüssigkeit, wodurch er sich leicht von den vorhergehenden unterscheidet lässt. *Lp.*

Molybdänfluorid: MoFl_2 (Berzelius). Fluorwasserstoffsäure wird mit Oxydhydrat gesättigt. Die Flüssigkeit ist roth, bei großem Ueberschuss an Säure fast farblos. Ist die Säure nicht im Ueberschuss vorhanden, so tritt beim Verdunsten leicht eine blaue Färbung ein. Der trockene Rückstand ist schwarz und krystallinisch, in Wasser mit rother Farbe löslich. Wurde beim Verdunsten zu stark

erhitzt, so geht leicht ein Theil der Säure fort, und es bleibt dann eine entsprechende Quantität Oxyd im Wasser ungelöst.

Molybdänfluorid-Ammonium. Wie die entsprechende Natriumverbindung (s. d.) erhalten.

Molybdänfluorid-Kalium. Die Lösung von Molybdänfluorid wird mit Fluorkalium versetzt. Das Doppelsalz fällt als rostgelbes Pulver nieder, welches in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Molybdänfluorid-Natrium bildet nach dem Verdunsten eine rostgelbe Salzmasse, die in Wasser leichter löslich ist, als die entsprechende Kaliumverbindung. *Lp.*

Molybdänfluorür: Mo Fl (Berzelius). Oxydulhydrat wird in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst; die purpurrothe Flüssigkeit trocknet in gelinder Wärme zu einem Firniss von derselben Farbe ein, bei stärkerer wird er braun und im Wasser zum Theil unlöslich.

Molybdänfluorür-Ammonium gleicht vollkommen der entsprechenden Kaliumverbindung.

Molybdänfluorür-Kalium fällt in blass rosenrothen Flocken nieder, wenn eine Lösung von Molybdänfluorür mit Fluorkalium versetzt wird. Bei Gegenwart von etwas freier Säure wird es vom Wasser gelöst und setzt sich während des Verdunstens oder beim Erkalten in Form eines dunkel rosenrothen Pulvers ab, das beim Troknen heller wird.

Molybdänfluorür-Natrium ist leichter löslich, als die Kaliumverbindung, und setzt sich beim Abdampfen als rosenfarbiges, krystallinisches Pulver ab. *Lp.*

Molybdänglanz. Natürlich vorkommendes Schwefelmolybdän, Mo S_2 . Krystallinisch blättrige Massen von licht bleigrauer Farbe und starkem Metallglanz. Selten als deutliche hexagonale Tafeln vorkommend. Etwa von Gypshärte; abfärbend. Specif. Gew. = 4,5—4,6. In erhitztem Königswasser wird es vollständig gelöst. Nach Svanberg und Struve¹⁾ enthält der Molybdänglanz außer seinen beiden Hauptbestandtheilen eine kleine Menge von Phosphorsäure (oder Phosphor). Auf diese Beimengung hat man bei der Bereitung des molybdänsauren Ammoniaks aus dem Molybdänglanz Rücksicht zu nehmen. Der Molybdänglanz findet sich an vielen Orten im Urgebirge, so wie auf Gängen und Lagerstätten, besonders von Magneteisen- und Zinnerzen. *Th. S.*

Molybdänige Säure. Eine Verbindung des Molybdäns mit Sauerstoff, in welcher sich das Metall zum Sauerstoff wie 5 : 14 verhält, wurde von Buchholz so genannt; Berzelius zeigte später, dass sie zweifach molybdänsaures Molybdänoxid ist (s. d. S. 369). *Lp.*

Molybdänjodid: Mo I_2 (Berzelius), wird durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Oxydhydrat erhalten. Die Auflösung ist roth und giebt nach der Verdunstung an der Luft ein krystallisirtes Salz, das im durchfallenden Lichte roth, im reflectirten braun erscheint. Bei erhöhter Temperatur wird es zersetzt, es bildet sich Jodwasserstoffsäure und Oxyd bleibt zurück. Nach freiwilligem Verdunsten ist es wieder löslich in Wasser. *Lp.*

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie, Bd. XLIV, S. 237.

Molybdänjodür: MoI (Berzelius). Molybdän und Jod wirken im trockenen Zustande selbst bei Glühhitze nicht auf einander. Durch Lösen von Oxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure erhält man eine Verbindung, die in allen Punkten dem löslichen Chlorür gleicht. *Lp.*

Molybdänkies, syn. mit Molybdänglanz.

Molybdänkieselfluorid. (Berzelius.) Bei Ueberschuss von Säure ist es in Wasser löslich. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so trocknet sie zu einer schwarzen, nicht krystallisirten Masse ein. Wasser zieht daraus den blau gewordenen Theil aus und lässt ein dunkelschwarzes Pulver zurück, welches die neutrale Verbindung ist. Bei lang dauernder Einwirkung des Wassers erleidet es eine partielle Zersetzung; das Wasser löst ein saures Salz und lässt ein basisches zurück. Ammoniak zerlegt selbst das trockene Salz, zieht Fluor aus und lässt braunes, flockiges kieselbares Molybdänoxyd zurück. *Lp.*

Molybdänkieselfluorür. (Berzelius.) Im Ueberschuss der Säure löslich. Beim freiwilligen Verdunsten trocknet es nicht ein; beim Erhitzen geht der Ueberschuss der Säure fort und die neutrale Verbindung bleibt mit schwarzer Farbe zurück. Ammoniak fällt aus der Auflösung dunkelbraunes, flockiges kieselbares Molybdänoxydul. *Lp.*

Molybdänkieselsuperfluorid. (Berzelius.) Durch Lösen von Molybdänsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die zu einer citronengelben, undurchsichtigen Masse eintrocknet. In Wasser ist sie größtentheils mit gelber Farbe wieder löslich; was zurückbleibt, ist eine basische Verbindung. *Lp.*

Molybdänocker: Molybdänsäure, MoO_3 , als Ueberzug auf Molybdänglanz, mitunter auch selbstständig und in größeren Partien auftretend. Erdige Masse von gelber, orangegelber, seltener von zeisiggrüner Farbe, welche Nüancen von zufälligen Verunreinigungen herühren. *Th. S.*

Molybdänoxychlorid (Molybdänbiacichlorid): $2\text{MoO}_3 + \text{MoCl}_3$, wurde von Berzelius entdeckt, Rose ¹⁾ erkannte aber erst die richtige Zusammensetzung. Wenn man Molybdänoxyd (s. d.) in einem Chlorgasstromer ganz gelinde erhitzt, so wird das Gas energisch absorbirt und die Verbindung sublimirt in den kältern Theil des Apparats. Eine andere Methode ist die, dass man auf ein Gemenge von Molybdänsäure und schwefelsaurem Kali concentrirte Schwefelsäure gießt, diese darauf in einer Retorte so weit als möglich abdampft, dann Chlornatrium hinzufügt und von Neuem erhitzt, wo sie dann ebenfalls, aber nicht so schön, sublimirt. — Das Molybdänoxychlorid bildet gelblich weiße, schön glänzende Blättchen, an denen selbst unter dem Mikroskop keine Krystallform zu erkennen ist; sie sublimiren noch unter der Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen; bei Behandlung mit Wasser zerfallen sie in Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure, die beide in Auflö-

¹⁾ Annalen der Physik Bd. 40. S. 399.

sung bleiben; auch in Weingeist lösen sie sich. Der Geschmack ist scharf, zusammenziehend, hintennach säuerlich.

Lp.

Molybdänoxyd: MoO_2 , entsteht durch Glühen von Molybdänoxydhydrat im luftleeren Raume (Berzelius), oder wenn Molybdänsäure in einem Wasserstoffstrome einer nicht stärkeren Hitze ausgesetzt wird, als eine einfache Spirituslampe geben kann. (Svanberg und Struve.) Die anderen Methoden, molybdänsaures Ammoniak bei Luftsabschluss zu glühen, oder ein molybdänsaures Alkali mit Salmiak zu mengen, zu glühen und dann die lösliche Chlorverbindung mit Wasser auszulaugen, geben wahrscheinlich ein mit Stickstoffmolybdän verunreinigtes Präparat. — Das Oxyd ist rothbraun. Schwefelsäure und Weinsteinlösung nehmen bei anhaltender Digestion nur Spuren davon auf, und nach Abgießen der Flüssigkeit wird es durch neue Schwefelsäure oder Weinsteinlösung nicht angegriffen. Fluorwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken nicht darauf ein, auch trockenes Chlorwasserstoffgas in der Glühhitze nicht. Von kaustischem Kali wird es auf nassem Wege weder oxydirt noch gelöst. Von Salpetersäure und beim Glühen an der Luft wird es oxydirt. Mit Molybdänpulver gemengt, und in einem verschlossenen Gefäße der Weisglühhitze ausgesetzt, wird es nicht verändert.

Das Molybdänoxydhydrat wird aus der Lösung eines Molybdänoxydsalzes oder von Molybdänchlorid (s. d.) durch Ammoniak gefällt. Letzteres muss im Ueberschuss zugesetzt werden, weil das Oxyd — besonders mit Salzsäure — ein in Wasser lösliches basisches Salz giebt und in reinem Wasser das Hydrat etwas löslich ist. Aus einer sehr verdünnten Lösung fällt Ammoniak nicht eher etwas, als bis man eine concentrirte Lösung von Salmiak zusetzt. Aus demselben Grunde darf das Aussüßen mit Wasser nur so lange währen, bis die Salze fortgenommen sind; am besten wendet man zuletzt Weingeist an, der weniger löst. Das Hydrat wird zwischen Papier ausgedrückt und im luftleeren Raume getrocknet. — Es ist rostbraun, vollkommen dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat ähnlich. Lässt man das feuchte Hydrat auf Löschpapier an der Luft liegen, so wird es an der Oberfläche glänzend, nimmt eine dunklere Farbe an und beginnt zu zerfließen; es geht nämlich in eine höhere, weit löslichere Oxydationsstufe über. In vielem Wasser ist das Oxydhydrat löslich, wie schon angeführt wurde. Diese Auflösung ist dunkelroth, gelatinirt, wenn man sie in einem verschlossenem Gefäße 3 bis 4 Wochen aufbewahrt, röthet Lackmus, welche Eigenschaft das mit Salmiak daraus gefällte Oxydhydrat behält, und schmeckt etwas zusammenziehend, hintennach metallisch; dem freiwilligen Verdunsten überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen, an den Rändern grünen und blauen Masse ein, die in Wasser nicht mehr löslich ist. Kaustisches Kali löst das Hydrat nicht; dieses geschieht durch kohlen-saures Alkali, und in noch stärkerem Maasse durch doppelt kohlen-saures, woraus ein Theil beim Kochen wieder gefällt wird; eine Lösung in kohlen-saurem Ammoniak wird durch Kochen vollständig ausgefällt; der Niederschlag ist schwerer und heller gelb, als der mit kaustischem Ammoniak entstandene, löst sich aber beim Auswaschen, wie dieser, in Wasser. Eine Auflösung von Molybdänoxyd in kohlen-saurem Alkali verwandelt sich an der Luft in molybdänsaures Salz.

Lp.

Molybdänoxydhydrat s. Molybdänoxyd.

Molybdänoxydsalze. Sie sind bei einem Gehalt an Krystallwasser roth, in wasserfreiem Zustande schwarz. Ihre Auflösungen haben einen zusammenziehenden, hintennach metallischen Geschmack. Sie werden durch Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit mit brauner Farbe gefällt. Schwefelammonium bringt denselben Niederschlag hervor, der im Uebermaasse des Fällungsmittels löslich ist; die kaustischen, kohlen-sauren und doppelt kohlen-sauren Alkalien bewirken in der nicht zu verdünnten Auflösung braune Niederschläge (vergleiche Oxydhydrat): Galläpfelinfusion bringt darin eine tief brandgelbe, ins Braune fallende Farbe hervor und einige Zeit nachher entsteht ein geringer Niederschlag. Blutlaugensalz fällt sie mit dunkelbrauner Farbe, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; Zink färbt dieselbe schwarz und fällt zinkhaltiges Molybdänoxydul. Unlösliche Molybdänoxydsalze verschwinden schnell in einer alkalischen Flüssigkeit, weil das Oxyd in Säure verwandelt und aufgelöst wird. Lp.

Molybdänoxydul: MoO (Berzelius), wird durch gelindes Erwärmen des Oxydulhydrats im luftleeren Raume erhalten; erhitzt man beinahe bis zum Glühen, so entsteht in der Masse ein lebhaftes Feuerphänomen, welches nur einen Uebergang in eine andere Modification anzudeuten scheint, denn das Oxydul verändert weder sein Ansehen, noch die Barometerprobe ihren Stand. Molybdänsäure in Schuppen, die aus einer Lösung in Salpetersäure gefällt und schwach gegläht ist, nimmt bei der Digestion mit Salzsäure und Zink eine dunkle Farbe mit Beibehaltung der Form an; beim schnellen Umrühren im Sonnenlichte schimmert es mit einer dunkeln Messingfarbe; auf dem Filter ist es schwarz, so wie aber die Flüssigkeit abgelaufen ist, nimmt es durch die ganze Masse rasch eine Purpurfarbe in Folge von Sauerstoffabsorption an. — Auf einem Platinblech erhitzt, verglimmt das Oxydul zu Oxyd. In Säuren ist es unlöslich, nur das nach der letzten Methode dargestellte löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Molybdänoxydulhydrats wird ein in wenig Wasser gelöstes molybdänsaures Salz mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit mit Zink digerirt, wodurch dieselbe erst blau, dann rothbraun und endlich schwarz wird. Man fällt darauf mit einer Menge Ammoniak, welche ungefähr zur Ausfällung des Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, filtrirt, wäscht zuerst mit ammoniakhaltigem und zuletzt noch einige Male mit kaltem Wasser, presst aus und trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Um das Molybdänoxydul sicher ganz zinkfrei zu erhalten, versetzt man ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure und schüttelt mit einem Kaliumamalgam, welches nur wenig Kalium enthält; die schwarze Lösung wird mit Ammoniak gefällt. — Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filter gekommen, schwarz, während des Auswaschens wird es in Folge von Oxydation heller und bräunlich. Unter Wasser in einem offenen Gefäße aufbewahrt, ist die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun. In Säuren löst es sich zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, die rein zusammenziehend, nicht metallisch schmeckt. Es ist weder in kaustischen noch in kohlen-sauren fixen Alka-

lien löslich, dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn man zu seiner Auflösung in einer Säure dieses im Ueberschuss setzt; durch Kochen wird es wieder daraus gefällt. *Lp.*

Molybdänoxydulsalze. Sie sind schwarz oder purpurfarben und zeigen im Allgemeinen dieselben Farbnuancen wie die Manganoxydulsalze. Der Geschmack ist rein zusammenziehend ohne metallischen Nachgeschmack. Ihre Auflösungen oxydiren sich weniger leicht als die der Oxydsalze und können daher besser ohne Veränderung abgedunstet werden. In ihren Lösungen bringt Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit einen braunschwarzen Niederschlag hervor, Schwefelammonium sogleich den nämlichen, der sich jedoch im Uebermaafs des Fällungsmittels löst.

Kali, Ammoniak, kohlensaures und doppelt kohlensaures Kali fällen Oxydulhydrat, das nur in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak wieder gelöst wird. Blutlaugensalz bringt einen rothbraunen, im Uebermaafs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. *Lp.*

Molybdänsäure: MoO_3 . Das Molybdänmetall, seine niederen Oxydationsstufen, so wie das molybdänsaure Ammoniak, verwandeln sich, bei Luftzutritt erhitzt, in Molybdänsäure; durch Behandeln derselben mit Salpetersäure, Verdampfen des Ueberschusses der letztern und gelindes Glühen des Rückstandes, erhält man reine Molybdänsäure. — Schwefelmolybdän verwandelt sich beim Rösten unter Entwicklung von schwefliger Säure in Molybdänsäure. Wendet man hierzu natürlich vorkommendes (Molybdänglanz) an, so wird man in seltenen Fällen ein vollkommen reines Präparat bekommen, da demselben Thonerde, Kupferoxyd und, was noch schlimmer ist, Phosphorsäure anhängen. Svanberg und Struve wenden folgende Methode zur Erzielung einer ganz reinen Molybdänsäure an: 100 bis 150 Gramme fein zerstoßener Molybdänglanz werden auf einmal in einer flachen Schale aus Thon über Kohlenfeuer geröstet, wobei ununterbrochenes Umrühren erforderlich ist; nach etwa zwei Stunden ist die ganze Masse durch und durch gelb geworden. Man behandelt sie nach dem Erkalten in einer verschließbaren Flasche mit Ammoniak, dampft die filtrirte Lösung unter Zusatz eines Ueberschusses von kohlensaurem Kali ab, wobei sich ein Theil der Thonerde abscheidet, welcher durch Filtration getrennt wird. Die klare Lösung wird zur Trockne verdampft und in einem Platintiegel stark geglüht. Wasser zieht daraus molybdänsaures, kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, während Kupferoxyd und Thonerde ungelöst bleiben. Die Lösung verdampft man abermals zur Trockne, mischt die Salzmasse mit Schwefel und glüht Alles, entweder in einem Porcellantiegel oder in einem Glaskolben, bis kein Schwefel mehr wegraucht. Nach erfolgter Abkühlung zieht man mit heißem Wasser aus, filtrirt so heiß als möglich, jedoch mit der Vorsicht, nur das Gelöste aufs Filter zu bringen; auf das Ungelöste gießt man wiederum heißes Wasser. Sollte dasselbe nicht mehr roth gefärbt werden, so fügt man etwas kohlensaures Kali hinzu und setzt diese Behandlung so lange fort, bis Säuren aus dem Waschwasser keinen Schwefel mehr fällen oder Schwefelwasserstoff entwickeln. Durch die Behandlung mit heißem Wasser und kohlensaurem Kali wird dem Schwefelmolybdän alle Phosphorsäure und aller überschüssige Schwefel entzogen und es

nimmt nach und nach eine rein schwarze Farbe an. Zuletzt wäscht man es noch mit heissem salzsäurehaltigem Wasser auf dem Filter aus. Durch Rösten oder Behandeln mit Salpetersäure kann man aus diesem Schwefelmolybdän vollkommen reine Molybdänsäure darstellen. — Durch theilweise Fällung einer Lösung von roher Molybdänsäure in Ammoniak, Trocknen und Glühen des Niederschlags an der Luft, erhält man leicht eine fast vollkommen reine Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt, ist eine weisse, leichte, poröse Masse, welche im Wasser zerfällt und sich in kleine, feine, seidenglänzende, im Sonnenlichte schimmernde Schuppen zertheilt. Beim Rothglühen schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten strohgelb und krystallinisch ist und sich beim Zerbrechen in Krystallschuppen zertheilt. In bedeckten Gefässen verträgt sie starkes Glühen, ohne zu verfliegen, in offenen dagegen verflüchtigt sie sich schon bei der Temperatur, wo sie schmilzt, und sublimirt in farblosen Blättern. — Ihr specif. Gew. ist 3,49. — Wasser nimmt $\frac{1}{570}$ seines Gewichts an Molybdänsäure auf, schmeckt dann schwach metallisch und röthet Lackmus. Sie ist sehr wenig hygroskopisch, bildet auch kein Hydrat. Vor dem Glühen ist sie in Säuren löslich, mit welchen sie Verbindungen eingeht, in denen sie die Rolle einer Basis spielt. Nach dem Glühen oder Schmelzen ist sie in Säuren unlöslich, wird aber von zweifach weinsaurem Kali beim Kochen mit Wasser aufgelöst. Erhitzt man Molybdänsäure in einem Wasserstoffstrome nur mit einer einfachen Weingeistlampe, so verliert sie ein Atom Sauerstoff und geht in Molybdänoxyd über; setzt man das Erhitzen mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge fort, so entweicht noch mehr Sauerstoff in Form von Wasser, und zwar so viel, als einem Verluste von 3 Aequiv. Sauerstoff auf 2 Aequiv. Molybdänsäure entspricht; der Rückstand ist grau und metallisch glänzend geworden (vergl. molybdänsaures Molybdänoxydul). — Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoff oberflächlich eine schwarze Farbe an, bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Wasser, doch muss man stark und lange erhitzen, bis alle Wasserbildung aufgehört; der Rückstand ist Molybdänsulphuret. Mit Phosphorsalz schmilzt die Molybdänsäure im Oxydationsfeuer zu einer gelbgrünen Perle, die durch die Reductionsflamme oder die reducirende Wirkung der Kohle oder von Zinn dunkler grün wird, nach dem Erkalten der durch Chromoxyd gefärbten Perle ähnlich. —

Svanberg und Struve machen auf das merkwürdige Verhalten der Molybdänsäure zur Phosphorsäure aufmerksam; jene scheint durch diese in eine andere Modification übergeführt zu werden, welche sie *b*-Molybdänsäure nennen. Reine Molybdänsäure bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssiger Phosphorsäure unverändert; beim Erhitzen bekommt man eine farblose Lösung, die beim schnellen Eindampfen eine farblose, glasartige, nicht krystallinische Masse bildet; durch Wasser wird sie blau, welche Farbe jedoch beim Verdampfen wieder verschwindet. Nimmt man zu diesem Versuch Molybdänsäure im Ueberschuss und setzt nach und nach einige Tropfen Phosphorsäure und Salpetersäure (um jede Reduction unmöglich zu machen) hinzu, so wird in der Wärme die Molybdänsäure citronengelb; die Lösung nimmt nach und nach eine gelbe Farbe an, während ein Theil Molybdänsäure unverändert bleibt, ein anderer in ein gelbes Pulver verwandelt

wird. Nach dem Filtriren und Verdampfen der Lösung zur Trockne bleibt eine gelblich weisse, unkrystallinische Masse zurück, die sowohl in Wasser, als auch in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist; nach längerem Erwärmen der trockenen Masse wird diese dunkler gelb, behält aber die Löslichkeit in Wasser bei. Bei stärkerem Erhitzen im Platintiegel geht die Farbe zuerst in grün über, dann schmilzt die Molybdänsäure, fließt ruhig und erstarrt beim Abkühlen zu einer glasartigen, dunkelgrünen oder dunkelblauen Masse. In noch stärkerer Hitze verflüchtigt sich etwas Molybdänsäure. In kaltem Wasser ist diese geschmolzene Molybdänsäure schwer löslich, mit kochendem bildet sie eine gefärbte Lösung, die beim Abdampfen an der Luft erst farblos, dann gelb, durch einige Tropfen Salpetersäure aber augenblicklich gelb wird.

Andere Körper verhalten sich gegen Molybdänsäure nicht auf gleiche Weise; die Neigung der Phosphorsäure dagegen, gelbe Niederschläge mit ihr zu geben, ist so groß, dass die beiden Körper für einander ein äußerst empfindliches Reagenz sind. Mit den Basen bildet die b-Molybdänsäure andere Salze, als die gewöhnliche. *Lp.*

Molybdänsäure Salze. Mit den Basen, vorzüglich Alkalien und alkalischen Erden, bildet die Molybdänsäure eine Menge Salze, in welchen das Verhältniss der Säure zur Base sehr variirt. Nur einige Salze mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser und schmecken dann schwach metallisch. Die Farbe der meisten ist weifs oder gelblich. Sie sind feuerbeständig, wenn die Base es ist. Durch andere starke Säuren werden sie auf die Weise zersetzt, dass entweder ein schwerer lösliches saures Salz, oder reine Molybdänsäure abgeschieden wird. Mit Schwefelsäure geben sie beim Erhitzen sogleich oder nach dem Erkalten eine blaue Masse. Die in Wasser gelösten molybdänsäuren Alkalien geben mit Zinnchlorür einen blauen oder schmutziggrünen Niederschlag, je nachdem man wenig oder mehr Zinnchlorür hinzusetzt; von Schwefelwasserstoff werden sie gelb gefärbt und geben dann mit Säuren einen braunen Niederschlag von Molybdänsulfid; Galläpfeltinctur bringt einen rothgelben Niederschlag hervor. Mengt man ein molybdänsaures Alkali mit Salmiak und glüht, so bildet sich ein in Wasser lösliches Chloralkali und Molybdänoxid (mit Stickstoffmolybdän?).

Die Salze der b-Molybdänsäure sind farblos oder gelb; alle werden gelb, wenn man etwas Salpetersäure zusetzt.

Molybdänsaures Ammoniumoxyd. NH_4O . MoO_3 . Molybdänsäure wird in Ammoniak gelöst und zu der kochend gesättigten Lösung noch mehr Ammoniak gesetzt. Beim Erkalten schieft es in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, die einen stechenden Salz-, hintennach Metallgeschmack haben. Man kann auch Molybdänsäure in überschüssigem, concentrirtem Ammoniak lösen und dann in einem zu verschließenden Glase mit Weingeist von 45 Proc. fällen. Der Niederschlag wird rasch auf einem Filter gesammelt und über Aetzkalk getrocknet. Unter dem Mikroskop erscheint er in kleinen, vierseitigen Prismen mit zwei Abstumpfungsf lächen. Mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, beobachtet man, wie es sich sehr rasch in ein saures Salz verändert.

Zweifach saures: $\text{NH}_4\text{O} \cdot 2 \text{MoO}_3$. Es scheidet sich als weisses, krystallinisches Pulver aus, wenn man eine Lösung von Molybdän-

säure in Ammoniak eindampft, wobei dieselbe immer nach Ammoniak riechen muss.

Zweifach saures mit dreifach saurem: $\text{NH}_3\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 + \text{NH}_3\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 + 3\text{HO}$. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak schieft es in grossen, sechsseitigen Säulen mit 2 Abstumpfungsf lächen an. Sie sind wasserhell und verändern sich nicht an der Luft.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Lösungen von Molybdänsäure in Ammoniak, kann man noch verschiedene andere Salze darstellen, die aber noch nicht näher untersucht sind. So findet sich hier, wie beim Kali, ein Doppelsalz, das sich beim Behandeln mit Wasser in ein unlösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes und in ein leicht lösliches Salz zersetzt.

b-Molybdänsaures Ammoniumoxyd. Die gelbe Verbindung von Molybdänsäure mit Phosphorsäure ist in Ammoniak leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löslich. Durch Zusatz einer Säure entsteht ein gelber Niederschlag, so wie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Während sich bei der gewöhnlichen Molybdänsäure auf diesem Wege saure Salze, theils krystallinische, theils unkrystallinische, von weisser Farbe ausscheiden, erhält man hier unter allen Bedingungen immer denselben gelben Niederschlag. In einem Ueberschuss von Salzsäure sind jene leicht löslich, dieses nicht. Sammelt man ihn auf einem Filter, so geht eine gelbe Mutterlauge durch, die beim Abdampfen noch mehr von dem gelben Salze giebt und farblos wird. Beim Auswaschen mit reinem Wasser geht der Niederschlag leicht durchs Filter, was durch einen Zusatz von etwas Salpetersäure verhindert wird. Die farblose, einen grossen Ueberschuss an Salpetersäure haltende Mutterlauge giebt beim Abdampfen eine farblose, glasartige Masse, aus der man mit Ammoniak oder Salpetersäure nichts mehr von dem gelben Salze fällen kann; beim Erhitzen verhält sie sich wie die gelbe Verbindung der Molybdänsäure mit Phosphorsäure (s. d.). Die Quantität des Nichtgefällten ist im Verhältniss zu dem Gefällten sehr unbedeutend. — Am leichtesten erhält man das b-molybdänsaure Ammoniumoxyd, wenn Molybdänsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst, etwas phosphorsaures Natron zugefügt, erwärmt und endlich ein Ueberschuss von Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure zugesetzt wird; es schlägt sich augenblicklich nieder. Bei der Analyse dieser, so wie aller b-molybdänsauren Salze, fanden Svanberg und Struve stets Phosphorsäure, jedoch so wenig, dass man sie als eine Verunreinigung ansehen muss. Berücksichtigt man dieselbe nicht, so stimmt die gefundene Zusammensetzung mit der Formel: $\text{NH}_3\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 + \text{HO}$. — In Wasser und Säuren ist dieses Salz unlöslich, leicht in Ammoniak; unter dem Mikroskope erscheint es unkrystallinisch, aus lauter kleinen Kugeln bestehend. Erhitzt man es längere Zeit in einem verschlossenen Platintiegel, so bleibt, nachdem alles Wasser entwichen ist, eine ungeschmolzene Masse von theils brauner, theils grauer Farbe zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur übt Salpetersäure auf diesen Rückstand eine unbedeutende Einwirkung aus, beim Erwärmen findet eine augenblickliche Entwicklung von salpetriger Säure statt, die bald wieder aufhört. Die Flüssigkeit besitzt dann eine schöne, gelbe Farbe, während auf dem Boden ein graublaues Pulver liegt, das von Salpetersäure nicht weiter angegriffen wird. Ist die Lösung verdünnt, so verliert sie in der Kälte die gelbe Farbe,

beim Erwärmen kommt sie wieder zum Vorschein. Nach der Concentration dieser Lösung, die einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthält, bekommt man beim Abkühlen Krystalle, die unter dem Mikroskope als lauter kleine Rhomboeder erscheinen. Sie haben wenig Bestand, denn so wie die Masse Wasser anzieht, lösen sich alle Krystalle auf und nun krystallisirt eine andere Verbindung in regelmässigen Octaedern heraus. Dampft man die gelbe Lösung noch weiter ein, so geht das krystallinische Salz nach und nach in die unkrystallinische, gelbe Verbindung der Molybdänsäure mit Phosphorsäure über.

Molybdänsaures Antimonoxyd. Gelber Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist.

Molybdänsaures Bleioxyd: $PbO.MoO_3$, kommt in der Natur vor (vergl. Gelbbleierz). Nur in diesem einen Verhältniss scheint sich Molybdänsäure mit Bleioxyd verbinden zu können. Es entsteht, wenn eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt wird. Augenblicklich zeigt sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der schwer löslich in Wasser ist; nach dem Auswaschen und Trocknen bildet er ein weisses Pulver, das erst in hoher Temperatur schmilzt. Durch Schwefelsäure lässt sich das Bleioxyd nicht vollständig von der Molybdänsäure trennen.

Molybdänsaures Ceroxydul. Weiss, in Wasser unlöslich, in Säuren löslich.

Molybdänsaures Chromoxyd. Grüner Niederschlag, löslich in molybdänsaurem Ammoniak.

Molybdänsaures Eisenoxyd. Ein brauner Niederschlag, der durch kaustisches Kali zersetzt wird.

Molybdänsaures Eisenoxydul. In Wasser unauf löslich und von brauner Farbe.

Molybdänsaurer Baryt. Baryt bildet mit Molybdänsäure eine grosse Reihe von Verbindungen, die theils krystallisirt, theils unkrystallisirt, theils löslich und theils unlöslich in Wasser sind. Man erhält sie in der Regel leicht durch Fällen der entsprechenden Kali- oder Ammoniumoxydsalze mit Chlorbarium, doch tritt hiebei der Uebelstand ein, dass das niederfallende Barytsalz immer kleine Quantitäten des angewandten Alkalisalzes mit niederreißt, welche Beimengung selbst mit kochendem Wasser nicht weggeschwemmt werden kann. Eine andere grosse Reihe von sauren Barytsalzen, die alle krystallinisch sind, kann man auf die Weise erhalten, dass man ein durch doppelte Zersetzung dargestelltes mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt. Um diese Salze zu analysiren, muss man einen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure darüber abdampfen, so dass zuletzt die concentrirte Säure auf das Salz einwirkt. Nach zwei- bis dreitägiger Digestion verdünnt man, filtrirt, gießt auf den Rückstand mehrere Mal heisses Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure und bringt endlich diesen auch auf das Filter. — Neutraler: $BaO.MoO_3$. Setzt man zu einer Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak eine Lösung von Chlorbarium, so scheidet sich augenblicklich dieses Salz aus. Es ist ein fein krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und nicht schmelzbar. — Dreifach saurer: $BaO.3MoO_3 + 3HO$. Entsteht in Form eines weissen, flockigen Niederschlags, wenn dreifach molybdänsaures Kali mit Chlorbarium versetzt wird. Derselbe ist in reinem Wasser etwas löslich, giebt nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelblich weisse,

hornartige Masse, die sehr fest am Filter sitzt und spröde ist. Beim Glühen verliert er Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Zweifach saurer mit dreifach saurem: $\text{BaO} \cdot 2\text{MoO}_3 + \text{BaO} \cdot 3\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$. Wird durch Zersetzen des entsprechenden Ammoniumoxydsalzes mittelst Chlorbarium erhalten. Flockiger, weißer Niederschlag, in Wasser ziemlich leicht löslich, beim Glühen schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Versucht man das entsprechende Kalidoppelsalz durch Chlorbarium zu zerlegen und zwar so, dass man in eine verdünnte Chlorbariumlösung das Doppelsalz unter beständigem Umrühren einträgt, so entsteht schnell ein voluminöser Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Blättchen bestehend erscheint; er hat aber wenig Bestand, verliert bald seine voluminöse Beschaffenheit, sinkt zusammen und bildet ein Gemenge von zwei Salzen, wovon das eine amorph, das andere in sechsseitigen Prismen krystallisirt ist. — Neunfach saurer: $\text{BaO} \cdot 9\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$. Bei Behandeln des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure krystallisirt dieses in kleinen, sechsseitigen Prismen, die an beiden Enden mit geraden Endflächen versehen sind. Es ist in kaltem, warmem und selbst salpetersäurehaltigem Wasser unlöslich. Bei 100° verliert es kein Wasser; beim Glühen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von Schwefelsäure und einem Gemenge von Schwefelsäure mit Salpetersäure wird es unvollkommen zersetzt und muss deshalb durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali aufgeschlossen werden.

b-Molybdänsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot b\text{MoO}_3$. Wird b-molybdänsaures Ammoniumoxyd in Ammoniak aufgelöst und Chlorbarium hinzugesetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag, den man auf einem Filter auswaschen kann. Er besitzt dieselben Eigenschaften wie der gewöhnliche molybdänsaure Baryt, nur mit dem Unterschiede, dass dieses weiße Pulver auf Zusatz einer Säure augenblicklich eine gelbe Farbe annimmt.

Molybdänsaures Kali. Neutrales: $2(\text{KO} \cdot \text{MoO}_3) + \text{HO}$. Irgend ein molybdänsaures Ammoniumoxydsalz wird mit einem Ueberschuss von kohlen saurem Kali versetzt und die Lösung zur Syrupconsistenz abgedampft, worauf es in der Kälte sich nach und nach ausscheidet. Dasselbe enthält aber dann noch immer kohlen saures Kali. Oder man löst Aetzkali in Alkohol von 95 Proc., setzt hierzu in kleinen Portionen feuchtes dreifach-molybdänsaures Kali und schüttelt das Ganze in einer gut zu verschließenden Flasche um. Das neutrale Salz scheidet sich als ölige Masse am Boden der Flasche aus. Mit einer Pipette hebt man den überstehenden, kalihaltigen Alkohol ab und wäscht das Oel mit Alkohol aus, gießt es in eine Schale und lässt es von selbst über Aetzkalk und Schwefelsäure krystallisiren. Es schießt in vierseitigen Säulen mit zwei Abstumpfungsf lächen an, die auf den schmälern Seitenflächen aufgesetzt sind. In Wasser ist es, selbst nach dem Glühen, leicht löslich, zerfließt an der Luft, absorhirt daraus begierig Kohlensäure und geht nach und nach in andere Salze über. Obgleich dasselbe in Alkohol unlöslich ist, wird es durch denselben aus der ganz concentrirten wässerigen Lösung nur als ein Oel abgeschieden. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser und zerfällt in ein weißes Pulver. Es schmilzt erst in der höchsten Temperatur, die man mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann, fließt dabei ganz ruhig und erstarrt augenblicklich krystallinisch, so wie man die Hitze ein wenig vermindert,

Nach dem Abkühlen zerfällt es durch und durch in ein weißes Pulver. — Leitet man über das trockene Salz Schwefelwasserstoffgas, so wird es anfangs unter bedeutender Wärmeentwicklung und Wasserbildung absorbiert. Dieses hört aber bald auf und man muss, um den Process wieder in Gang zu bringen, von aufsen erwärmen, zuletzt bis zum starken Glühen. Lässt man im Gasstrome erkalten, so tritt ein Moment der Abkühlung ein, in welcher das Gas aufs Neue absorbiert wird und nur durch einen Strom trockener Luft wieder ausgetrieben werden kann. Es bleibt eine geschmolzene, theils rothbraune, theils bleiglänzende Masse zurück, die bei der Behandlung mit Wasser Molybdänsulphuret ungelöst lässt. Nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung krystallisirt zuerst Kaliumsulphomolybdat, dann ein anderes weißes Salz, das unter dem Mikroskop kleine Rhomboeder erkennen lässt.

Zweifach saures. Beim Zusammenschmelzen von dreifach-molybdänsaurem Kali mit der Quantität von kohlsaurem Kali, die zur Bildung des zweifach-sauren Salzes erforderlich ist, erhielten Svanberg und Struve eine weisse, nach erfolgter Abkühlung krystallinisch erstarrte Masse. Auf Zusatz von Wasser löste sich anfangs eine kleine Quantität auf, bald aber fing die Flüssigkeit an, sich zu trüben und alles Salz zersetzte sich in dreifach- und einfach-molybdänsaures Kali. Sie vermuthen, dass bei einer bestimmten Concentration der Flüssigkeiten dieses Salz Bestand haben kann, vorzüglich da dies bei der entsprechenden Natronverbindung der Fall ist. — Zweifach saures mit dreifach saurem: $3(\text{K O} \cdot 2\text{Mo O}_3) + (\text{K O} \cdot 3\text{Mo O}_3) + 6\text{H O}$ (empirische Formel: $4\text{K O} \cdot 9\text{Mo O}_3 + 6\text{H O}$). Setzt man unter beständigem Umrühren concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlsaurem Kali, so entsteht durch jeden hineinfallenden Tropfen von Säure eine Fällung, die sich aber bald wieder auflöst. Fährt man mit dem Zusetzen der Säure so lange fort, bis das Gefällte sich nicht mehr klar auflöst, die Flüssigkeit eine leichte Opalisirung annimmt, und überlässt dann das Ganze der Ruhe, so krystallisirt nach und nach dieses Salz heraus. War aber die Lösung sehr concentrirt, so fällt es schon nach einigen Augenblicken nieder, wenngleich die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirt. Es wird auf einem Filter gesammelt, darf aber nicht ausgewaschen werden, sondern muss, so wie die Mutterlauge abgeflossen ist, augenblicklich zwischen Fließpapier so schnell als möglich getrocknet werden. Bei langsamer Krystallisation scheidet es sich in sechsseitigen Prismen aus, an welchen besonders vier Flächen vorherrschend sind; die Abstumpfungsf lächen sitzen auf den beiden schmälern Flächen auf. Erfolgt die Abscheidung des Salzes rasch, so erscheinen die Krystalle unter dem Mikroskop als Rhomboeder, die sich in der Mitte gegenseitig durchkreuzen und so lauter kleine Sterne bilden. Beim Glühen schmilzt das Salz, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist dann schwer löslich in Wasser. Es hat nur Bestand im trocknen Zustande und in der Flüssigkeit, aus welcher es sich abgesetzt hat. Will man es in Wasser auflösen, so zersetzt es sich in dreifach- und neutrales molybdänsaures Kali. — Dreifach saures: $\text{K O} \cdot 3\text{Mo O}_3 + 3\text{H O}$. Es ist die Verbindung der Molybdänsäure mit Kali, welche sich am leichtesten bildet. Uebergießt man das vorher beschriebene Salz mit Wasser und rührt häufig um, so scheidet sich dieses als sehr schwer löslich ab. In der Kälte erfordert die Zersetzung einige Tage Zeit, in der Wärme geht

sie rascher von statten. Man wäscht es auf einem Filter aus, trocknet erst an der Luft und dann in gelinder Wärme, wobei es bedeutend an Volumen abnimmt. Dieses Salz erhält man immer, wenn zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali ein Ueberschuss von Salpetersäure gesetzt und längere Zeit stehen gelassen wird. Die anderen Salze, welche sich gleichzeitig bilden, werden durch Wasser entweder zersetzt — wobei noch mehr von dem dreifach sauren Salze entsteht — oder lösen sich. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, woraus das Salz nach und nach anschießt. Bei rascher Abscheidung ist es ein voluminöser, unter dem Mikroskop aus lauter feinen Nadeln bestehender Niederschlag; bei langsamer Krystallisation erscheint es nadel-förmig mit schönem Seidenglanze, der besonders beim Umrühren zum Vorschein kommt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht in kochendem, es dauert aber mehrere Wochen, ehe es sich wieder vollkommen abgeschieden hat. In Flüssigkeiten, die andere Salze enthalten, ist es selbst in Siedhitze fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist darauf sogar in kochendem Wasser schwer löslich. In einem Wasserstoffstrome erhitzt, tritt, wenn das Salz geschmolzen ist, eine Reduction ein, wobei die Masse eine glänzend braune Farbe annimmt. Wasser zieht daraus neutrales molybdänsaures Kali aus und lässt ein Oxyd zurück von der Zusammensetzung MoO_2 , welches wohl $\text{MoO} \cdot \text{MoO}_3$ ist, denn Kalilauge und Salzsäure lösen daraus Molybdänsäure auf. Schwefelwasserstoff wirkt in der Kälte nicht auf das dreifach molybdänsaure Kali ein, beim Erwärmen entwickeln sich augenblicklich Wasser und Schwefel, das Salz schmilzt zum Theil und lässt beim Behandeln mit Wasser Molybdänsulphuret ungelöst. — Vierfach saures: $\text{KO} \cdot 4\text{MoO}_3$. Zu einer Lösung von Molybdänsäure in Kali setzt man einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure; es entsteht ein reichlicher, voluminöser Niederschlag, in welchem man verschiedene krystallinische und unkrystallinische Substanzen unterscheiden kann. Heißes Wasser löst alles Krystallinische und lässt ein weißes Pulver zurück, das auf einem Filter gesammelt und getrocknet wird. Es ist wasserfrei und unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Fünffach saures: $\text{KaO} \cdot 5\text{MoO}_3$, wird wie das vierfach saure Salz dargestellt. Es scheint von der Menge der Salpetersäure abzuhängen, welches von den beiden Salzen gefällt wird. Es ist ein feines, weißes Pulver, lässt sich bald leicht auswaschen, bald geht es durch das Filter; es ist wasserfrei, schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. —

Svanberg und Struve haben noch folgende Kalisalze beobachtet, aber nicht untersucht: Ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches, das beim Aufrühren darin starken Seidenglanz zeigt. — Ein in schönen, diamantglänzenden, spitzen Rhomboedern krystallisirendes, das schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser ist. Beim Abdampfen der Lösung verwandelt es sich größtentheils in das dreifach saure. Beim Glühen schmilzt es und erstarrt wieder mit stahlgrüner Farbe und starkem Glanze. — Ein drittes Salz scheidet sich in glänzenden vierseitigen Säulen aus, wenn man die nach dem Ausfällen mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge etwas erwärmt.

b-Molybdänsaures Kali: $\text{KO} \cdot 5\text{bMoO}_3 + 2\text{HO}$. Das b-molybdänsaure Ammoniumoxyd wird so lange mit überschüssigem Kali erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar ist.

Setzt man zur farblosen Lösung Salpetersäure, so entsteht, wenn die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt, ein gelber krystallinischer Niederschlag von der angeführten Zusammensetzung. In einem Ueberschuss der Säure ist er unlöslich, ebenso in Wasser. Die Krystalle sind vierseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Beim Glühen schmilzt die Verbindung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch und mit gelber Farbe.

Molybdänsaures Kali mit Fluormolybdänkalium: $KO \cdot MoO_3 + KFl \cdot MoFl_3 + 2HO$. Fluorwasserstoffsäure wird mit einer warmen Auflösung von molybdänsaurem Kali gemischt, oder Kali zu einer Auflösung der Molybdänsäure in Fluorwasserstoffsäure gesetzt, bis sich in beiden Fällen ein Niederschlag zu zeigen anfängt, welcher farblose, glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen bildet. In kochendem Wasser sind sie löslich, und setzen sich beim Erkalten wieder daraus ab. Das Krystallwasser entweicht zwischen 50° und 60° ; die Farbe wird dabei graugelb. Bei höherer Temperatur schmilzt es ohne Zersetzung, unter gelbbrauner Färbung.

Molybdänsaures Kadmiumoxyd. Molybdänsaures Ammoniak bringt in einer Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen graulich weissen Niederschlag hervor, der etwas in Wasser löslich ist und beim Glühen eine bräunliche Farbe annimmt.

Molybdänsaurer Kalk. Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch molybdänsaures Kali aus Chlorkalium gefällt wird.

Molybdänsaures Kobaltoxyd. Schmutzig gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen roth und von Alkalien und Säuren zersetzt wird.

Molybdänsaures Kupferoxyd. Ein gelbgrünes, schwer auflösliches Pulver, welches sowohl von Säuren als Alkalien leicht zersetzt wird.

Molybdänsäure Magnesia: $MgO \cdot MoO_3 + 4HO$. Bittererde und Molybdänsäure werden mit Wasser gekocht. Beim freiwilligen Verdunsten bilden sich aus kleinen vierseitigen Prismen bestehende Salzrinden. Es ist weiss, in 12 bis 15 Theilen kaltem Wasser löslich, schmeckt bitterlich, hintennach metallisch und wird beim Glühen gelb.

Molybdänsaures Manganoxydul. Molybdänsaures Kali bringt in Manganchlorür einen weissen Niederschlag hervor, der in Wasser etwas löslich ist.

Molybdänsaures Molybdänoxyd. In zwei Verhältnissen verbinden sich diese beiden Oxydationsstufen des Molybdäns mit einander. Buchholz, der sie zuerst beobachtete, hielt sie für eigenthümliche Oxydationsstufen; Berzelius erkannte dann ihre wahre Natur.

Zweifach saures: $MoO_2 \cdot 4MoO_3$. Eine Lösung von zweifach molybdänsaurem Ammoniak wird mit Molybdänchlorid vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkelblau und es entsteht ein blauer Niederschlag, der auf dem Filter mit Salmiakwasser und darauf mit etwas kaltem Wasser abgewaschen wird. Durch Zusammenreiben von Molybdänsäure mit metallischem Molybdän oder Molybdänoxyd und Auskochen der Mischung mit Wasser erhält man eine blaue Flüssigkeit, die beim Abdampfen bei abgehaltenem Luftzutritt oder mit etwas Molybdänmetall dieselbe Verbindung hinterlässt. — Sie gleicht dem Indigo, löst sich in Salmiak haltendem Wasser unbedeutend, mehr in reinem Wasser, auch etwas in Weingeist; die Lösung ist dunkelblau, hält sich bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate unverändert, beim Ab-

dampfen bleicht sie mehr und mehr durch Aufnahme von Sauerstoff. Sie behält beim Trocknen in gelinder Wärme ihre Löslichkeit, enthält dann aber noch chemisch gebundenes Wasser, welches beim Erhitzen im luftleeren Raume fortgeht, wobei sie in ein fast schwarzes Pulver verwandelt wird; dieses ist in Wasser fast unlöslich und Säuren ziehen daraus Molybdänsäure. Eine concentrirte Lösung wird von Alkalien sogleich, eine verdünnte erst beim Erwärmen in Molybdänoxydhydrat und Molybdänsäure zerlegt. — Neutrales: $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$. (Diese Zusammensetzung ist von Berzelius nur vermuthet, nicht nachgewiesen.) Es entsteht durch Fällen einer Mischung der vorhergehenden Verbindung und Molybdänchlorid mit Ammoniak; auch durch Digestion des blauen Oxyds mit Molybdänpulver; endlich wenn 2 Theile Molybdänpulver und 1 Theil Molybdänsäure mit vielem Wasser in einem verschlossenen Gefäße digerirt werden, wobei die Farbe der Flüssigkeit von blau in grün übergeht und sich dann nicht mehr verändert. Aus diesen Lösungen fällt Salmiakpulver die Verbindung olivengrün, welche sich beim Waschen im Wasser wieder löst. Aus dem nach der ersten Methode Dargestellten löst Wasser erst das saure molybdänsäure Oxyd und dann Oxydhydrat. Die Neigung der Molybdänoxydsalze, durch Oxydation blau oder grün zu werden, so wie die der Salze, in welchen Molybdänsäure die Basis ist, durch Reduction dieselben Farbennüancen zu zeigen, beweist, dass sie gern Doppelsalze bilden, in welchen Molybdänsäure und Molybdänoxyd die beiden Basen sind; die blauen werden vorzugsweise gebildet. Sie sind, aufer in der Farbe, auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, ihrem Vermögen zu krystallisiren etc., ganz verschieden von den beiden Salzen, aus welchen sie bestehen.

Molybdänsaures Molybdänoxydul. Svanberg und Struve nehmen an, dass den beiden Oxydationsstufen des Molybdäns, deren empirische Formeln MoO_2 und Mo_2O_3 sind, — und von denen erstere beim Glühen des dreifach molybdänsauren Kalis oder Natrons (s. d.) in Wasserstoffgas und gelindem Erhitzen der Molybdänsäure in demselben Gase, letztere beim starken Glühen der Molybdänsäure im Wasserstoffgase entsteht, — die rationellen Formeln $\text{MoO} \cdot \text{MoO}_3$ und $3(\text{MoO}) \cdot \text{MoO}_3$ zukommen, dass also jene neutrales, diese drittel-molybdänsaures Molybdänoxydul ist.

Molybdänsaures Natron. Neutrales: $\text{NaO} \cdot \text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gleiche Atomgewichte kohlen-saures Natron und Molybdänsäure werden zusammengeschmolzen und die weisse, nach dem Erkalten krystallinische Masse mit Wasser behandelt, worin sie sich leicht und vollständig löst; die Flüssigkeit, nachdem sie ziemlich weit abgedampft ist, erstarrt krystallinisch. Die mit wenig Wasser gewaschenen Krystalle werden rasch zwischen Fließpapier und dann über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet. Sie sind kleine Rhomboëder mit sehr spitzen Winkeln. — Zweifach saures: $\text{NaO} \cdot 2\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ein Gemisch von 1 Atomgewicht kohlen-saurem Natron mit 2 At. Molybdänsäure wird zusammengeschmolzen und die nach dem Erkalten weisse, krystallinische Masse unter Wasser zerrührt und zerdrückt, wobei sie in lauter nadelförmige Krystalle zerfällt. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem; aus der Lösung scheidet sich aber das Salz erst dann wieder ab, wenn sie bis zur Syrupsconsistenz verdunstet ist, und zwar in Form mikroskopischer vierseitiger Säulen. Das wasserhaltige Salz ist leicht löslich. —

Dreifach saures: $\text{NaO} \cdot 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$. Aus einer concentrirten Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron scheidet sich nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag aus, wenn man so viel Salpetersäure zusetzt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Dieses Salz krystallisirt nadelförmig, ist im Wasser leichter löslich, als das entsprechende Kalisalz, schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In einem Wasserstoffstrome erhitzt, tritt eine Reduction ein, wobei das Salz in neutrales molybdänsaures Natron und neutrales molybdänsaures Molybdänoxydul zerlegt wird.

Setzt man in der Kälte zu einer Lösung von molybdänsaurem Natron Salpetersäure im Ueberschuss, so tritt selbst nach mehreren Tagen keine Fällung ein; beim Erwärmen entsteht sogleich ein gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag, der aber nicht den auf gleiche Weise entstehenden Kalisalzen entspricht, nämlich nicht aus sehr sauren Natronsalzen besteht, sondern fast reine Molybdänsäure ist; denn nach dem Auswaschen verflüchtigt er sich beinahe vollkommen, wenn er in einem Platintiegel stark geglüht wird.

Molybdänsaures Nickeloxydul. Ein in kochendem Wasser lösliches, hellgrünes Pulver.

Molybdänsaures Quecksilberoxydul. Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in einer neutralen Lösung der Molybdänsäure in einem Alkali einen voluminösen, gelben Niederschlag hervor, der nach einigen Stunden sehr zusammensinkt. In Wasser ist er etwas löslich, nicht in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Molybdänsaures Silberoxyd. Neutrales: $\text{AgO} \cdot \text{MoO}_3$. Eine Lösung von neutralem molybdänsauren Kali wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Gelblicher, flockiger Niederschlag, der durch Einwirkung des Lichts nach und nach dunkler wird, in Wasser wenig, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich ist. — Saures: $\text{AgO} \cdot 3\text{MoO}_3 + \text{AgO} \cdot 2\text{MoO}_3$ (?). Eine Lösung des dreifach molybdänsauren Kalis, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, der sich etwas in Wasser löst und dessen Zusammensetzung am besten mit der obigen Formel stimmt.

Molybdänsaurer Strontian. In Wasser unlöslich.

Molybdänsaure Thonerde, Thorerde und Yttererde. Weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Molybdänsaures Uranoxydul. Wird durch doppelte Zersetzung mit grünschwarzer Farbe gefällt, während die darüber stehende Flüssigkeit blau ist. Beim Auswaschen löst Wasser lange Zeit molybdänsaures Molybdänoxydul auf.

Molybdänsaures Uranoxyd. Schwefelgelber Niederschlag, der in Wasser, Säuren und kohlensaurem Ammoniak etwas löslich ist.

Molybdänsaures Vanadinoxyd. Beim Vermischen von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit molybdänsaurem Ammoniak erhält man eine purpurfarbene Lösung, die an der Luft erst blau, dann gelb wird, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Molybdänsaures Wismuthoxyd. Hellgelbes, in stärkeren Säuren auflösliches Pulver.

Molybdänsaures Zinkoxyd. Gelblich weisser Niederschlag, der in Wasser etwas, mehr in starken Säuren löslich ist.

Molybdänsaures Zinnoxid. Ein graues, in Wasser unlösliches Pulver. Es wird von kaustischem Kali mit brauner, von Chlorwasserstoffsäure mit grüner, wenn sie verdünnt ist, mit blauer Farbe aufgelöst, von Salpetersäure aber nicht verändert. — Der beim Vermischen von molybdänsaurem Alkali mit Zinnchlorür entstehende blaue Niederschlag (blauer Carmin), ist ein Gemenge von molybdänsaurem Zinnoxid und blauem molybdänsauren Molybdänoxid. *Lp.*

Molybdänsilber s. Tetradymit.

Molybdänsulfid: MoS_2 . In eine concentrirte Auflösung eines molybdänsauren Alkalis leitet man Schwefelwasserstoff und fällt mit einer Säure, oder setzt erst Schwefelammonium und dann Salzsäure hinzu, beide im Ueberschuss; alles Molybdän wird als Sulfid gefällt. Es setzt sich rasch aus der Flüssigkeit ab, wird auf einem Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Trocknen muss rasch geschehen, da sich die Verbindung leicht an der Luft oxydirt. Es ist dann ein schwarzbraunes Pulver, welches auf Porcellan einen dunkelbraunen Strich giebt; beim Erhitzen verliert es Schwefel und verwandelt sich in Molybdänsulfuret. In kaustischen Alkalien löst es sich nicht leicht, mehr beim Kochen, wobei es indessen theilweise Zersetzung erleidet; am besten wird es in der Wärme von den einfach-Schwefelalkalien und Sulfhydraten gelöst, nicht von den zweifach-Schwefelalkalien. *Lp.*

Molybdänsulfidsalze. Mit Schwefelbasen bildet das Molybdänsulfid Salze. Diese werden am leichtesten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung des molybdänsauren Salzes dargestellt; die unlöslichen können durch doppelte Zersetzung aus einem neutralen Sauerstoffsalze mit einem löslichen Sulfomolybdät erhalten werden. Die wässrige Lösung ist schön roth, bei geringem Eisengehalt und Ueberschuss an Molybdänsulfid braun; beim Verdunsten riecht sie beständig nach Schwefelwasserstoff; an der Luft hält sie sich sehr gut, wenn Schwefelmolybdän im Ueberschuss vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle wird sie rasch — so wie auch die trockenen Salze — oxydirt, wobei aus dem Schwefelalkali unterschwefligsaures Salz gebildet und das Molybdänsulfid theils gefällt, theils in Molybdänsäure und blaues Molybdänoxid verwandelt wird. Von Säuren werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Molybdänsulfid zersetzt. Beim Glühen der Salze bildet sich Molybdänsulfuret und ein Bisulfuret der Base, oder 1 At. Schwefel verflüchtigt sich. — Die Formel, nach welcher diese Salze zusammengesetzt sind, ist $\text{MS} \cdot \text{MoS}_2$.

Molybdänsulfid-Ammonium. Neutrales molybdänsaures Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, oder Molybdänsäure in Schwefelammonium aufgelöst. In fester Form erhält man es am besten auf die Weise, dass man eine warme, concentrirte Auflösung mit Alkohol mischt, aus welcher es dann beim Erkalten in zinnberrothen Schuppen anschießt; nach Abtröpfeln des Alkohols werden diese an der Luft dunkelbraun. Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man an den Rändern der Flüssigkeit Krystalle, die das Licht grün

reflectiren, in der Mitte trocknet sie zu einer schwarzen, nicht krystallinischen Masse ein. In Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Molybdänsulfid-Barium. Neutrales: $BaS \cdot MoS_3$. Man erhält es in Form einer dunkelrothen, nicht krystallinischen Masse beim Eintrocknen der Mutterlauge des folgenden Salzes.— **Dreifach:** $BaS \cdot 3MoS_3$. Schwefelbarium wird mit überschüssigem Molybdänsulfid gekocht und die heisse Flüssigkeit filtrirt, aus welcher beim Erkalten kleine, brandgelbe, glänzende Krystalle anschieszen; auf Papier gelegt zerfallen sie zu einem glänzenden Mehl von derselben Farbe; gelinde erhitzt verlieren sie Wasser und werden roth; von concentrirter Salzsäure werden dieselben nicht zerlegt, leichter von verdünnter.

Molybdänsulfid-Blei. Schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen einen bleigrauen, metallisch glänzenden Strich giebt.

Molybdänsulfid-Calcium. Die neutrale Verbindung bleibt als dunkelrother Firniss zurück, wenn die Mutterlauge eines Molybdänsulfid im Ueberschuss haltenden Salzes ($CaS \cdot 3MoS_3$?) eingetrocknet wird. Letzteres erhält man durch Kochen von Schwefelcalcium mit Molybdänsulfid beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in kurzen, glänzenden, zinnberrothen Krystallnadeln, die an der Luft bei 100° sich noch nicht verändern; Salzsäure schwärzt sie durch Abscheidung von Molybdänsulfid.

Molybdänsulfid-Cersulfuret. Dunkler, fast schwarzgrauer Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver giebt. In Wasser ist es ganz unlöslich.

Molybdänsulfid-Cersesquisulfuret. Nur ein geringer Theil wird mit brauner Farbe gefällt, die Lösung bleibt brandgelb. Ammoniak fällt daraus ein basisches Salz in Form einer braunen schleimigen Masse, welche die Poren des Filters verstopft und schwer von der Flüssigkeit zu trennen ist.

Molybdänsulfid-Chrom. Dunkelbrauner Niederschlag, der beim Trocknen grün wird.

Molybdänsulfid-Eisensulfuret. Es ist in Wasser mit weinrother Farbe löslich, die an der Luft bald dunkler, fast schwarz wird. Zugleich mit Molybdänsulfid-Schwefelkalium in einem flachen Gefässe abgedampft, scheidet es sich zuletzt von diesem als schwarze Gallerte aus. Die verdünnte Lösung so wie auch die Gallerte setzen beim Abdunsten ein blass rothgelbes Pulver ab.

Molybdänsulfid-Eisensesquisulfuret. Ein tief dunkelrother Niederschlag, der im Ueberschuss von Schwefelkalium mit schwarzer Farbe löslich ist, jedoch nach 24 Stunden in der Regel wieder niederfällt. Getrocknet ist er schwarz und giebt ein braunes Pulver.

Molybdänsulfid-Goldsesquisulfuret. Ist in Wasser löslich, woraus es nach einer Stunde in Form eines dunkelbraunen Pulvers, das beim Trocknen schwarz wird, niederfällt.

Molybdänsulfid-Kadmium. Ein dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Molybdänsulfid-Kalium: $KS \cdot MoS_3$. Kohlensaures Kali wird mit Schwefel, Kohlenpulver und überschüssigem Molybdänsulfuret erst gelinde, dann längere Zeit sehr stark in einem hessischen Tiegel geglüht. Die schwarze, ungeschmolzene Masse giebt nach dem Erkalten

mit Wasser eine tief dunkelrothe, undurchsichtige Lösung. Durch Sättigen einer Lösung von molybdänsaurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas erhält man eine gleiche Flüssigkeit. In einem cylindrischen Glase bei 40° verdunstet, schiefsen dunkelrothe Krystalle an, die im reflectirten Lichte schön dunkelgrün sind. Sie bilden vier- und achtseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Der Bruch ist glasisch und reflectirt das Licht ebenfalls grün, das Pulver dunkelroth, wird aber beim Zusammendrücken glänzend und grün. Aus der rothen wässerigen Lösung fällt Alkohol ein zinnberrothes Pulver und aus der gemischten Flüssigkeit schiefsen ebenso gefärbte Schuppen an, die nach dem Trocknen einen grünen Metallglanz annehmen. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wird nur ein Theil des Salzes in zweifach Schwefelkalium und Molybdänsulfuret zersetzt. — Ein anderes Salz mit mehr Molybdänsulfid wird als braungelbes Pulver gefällt, wenn zu einer Lösung des neutralen Salzes so lange Essigsäure gesetzt wird, bis sie sauer reagirt; nach dem Trocknen ist es schwarz. Von kochendem Wasser wird es leicht, von kaltem langsam mit gelber Farbe gelöst. Versetzt man die Auflösung des neutralen Salzes mit wenig einer andern Säure, so färbt sie sich durch Bildung dieser Verbindung dunkler, ohne dass etwas gefällt wird.

Molybdänsulfid-Kalium mit salpetersaurem Kali. Die Auflösungen von gleichen Theilen dieser Salze werden vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bilden sich grüne, metallisch glänzende Krystalle, sehr ähnlich dem Molybdänsulfid-Schwefelkalium, die beim Erhitzen wie Schiefspulver verbrennen.

Molybdänsulfid-Kobalt. Dunkelbrauner Niederschlag, der mit gleicher Farbe von Schwefelkalium gelöst wird.

Molybdänsulfid-Kupfer. Ein dunkelbrauner Niederschlag.

Molybdänsulfid-Magnesium. Durch Kochen von Molybdänsulfid mit Magnesiumsulfhydrat erhält man nach dem Erkalten ein dunkelbraunes Pulver, welches ein mit Molybdänsulfid übersättigtes Salz ist. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält das neutrale Salz und trocknet zu einem dunkelrothen Firniss ein.

Molybdänsulfid-Mangan. Durch Digestion von Schwefelmangan im Ueberschuss mit Molybdänsulfid erhält man eine braungelbe Flüssigkeit, die zu einem durchsichtigen, nicht krystallinischen Firniss eintrocknet. Ammoniak fällt aus der Lösung ein rothes, basisches Salz, das durch mehr Ammoniak zum Theil zersetzt wird. Schwefelmangan, mit Molybdänsulfid im Ueberschuss digerirt, giebt eine unlösliche Verbindung.

Molybdänsulfid-Natrium. Durch Zersetzen einer Lösung von neutralem molybdänsauren Natron mit Schwefelwasserstoff erhält man nach der Concentration kleine körnige, dunkelrothe Krystalle. In Alkohol ist es weit löslicher, als das Kalisalz. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird es fast vollständig zersetzt. — Wie das Schwefelkalium bildet auch das Schwefelnatrium mit einem Ueberschuss von Molybdänsulfid ein schwer lösliches Salz, welches jenem in allen Eigenschaften gleicht.

Molybdänsulfid-Nickel. Wie das Kobaltsalz (s. d.).

Molybdänsulfid-Platin. Dunkelbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz ist.

Molybdänsulfid-Quecksilberhalbsulfuret. Dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver. Bei der Destillation sublimirt Zinnober und Molybdänsulfuret bleibt zurück.

Molybdänsulfid-Quecksilbersulfuret. Hellbrauner Niederschlag, der von überschüssigem Quecksilberchlorid weiß wird, wobei die darüber stehende Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt. Getrocknet und zerrieben liefert er ein dunkelbraunes Pulver, bei der Destillation erst Schwefel, dann Zinnober und hinterlässt Molybdänsulfuret.

Molybdänsulfid-Silber. Schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen einen bleigrauen, glänzenden Strich giebt.

Molybdänsulfid-Strontium. Wie das Bariumsalz (s. d.).

Molybdänsulfid-Uran, -Wismuth, -Zink. Dunkelbraune Niederschläge.

Molybdänsulfid-Zinnsulfid. Schwarzer Niederschlag.

Molybdänsulfid-Zinnbisulfid. Durchscheinender, brauner Niederschlag, nach dem Trocknen graubraun. *Lp.*

Molybdänsulfuret: MoS_2 . Kommt in der Natur vor (s. Molybdänglanz). Ueber Reindarstellung des Molybdänsulfurets vergleiche man Molybdänsäure. Die höheren Schwefelungsstufen des Molybdäns hinterlassen beim Glühen diese Verbindung; ebenso die Schwefelsalze dieser Schwefelungsstufen nach dem Glühen und Auslaugen mit Wasser; sie entsteht ferner beim Glühen von Molybdänsäure und molybdänsaurem Kali in Schwefelwasserstoffgas, beim starken Erhitzen von Molybdänsäure mit Schwefel, und wenn man in eine saure Auflösung von Molybdänsäure Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sie zugleich mit Schwefel gefällt wird. — Rein schwarzes Pulver, das beim Drücken Metallglanz annimmt, in verschlossenen Gefäßen in starker Hitze unveränderlich ist, an der Luft geglüht dagegen, unter Entwicklung von schwefliger Säure, in Molybdänsäure verwandelt wird. In Wasser ist es unlöslich, von kochender Schwefelsäure wird es zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, wobei sich schweflige Säure entwickelt; auch Königswasser löst es; von Salpetersäure wird es nur oxydirt, nicht gelöst. Kaustische Alkalien greifen es beim Kochen wenig an, beim Schmelzen damit entsteht eine höhere Schwefelungsstufe, die, verbunden mit Schwefelalkalien, mit brauner Farbe vom Wasser aufgenommen wird. — Das Molybdänsulfuret verbindet sich nicht mit anderen Schwefelmetallen. *Lp.*

Molybdänsuperchlorid: MoCl_3 . Molybdänsäure wird in Salzsäure gelöst. Der Ueberschuss von letzterer kann in gelinder Wärme abgedunstet werden; es bleibt eine trockene, weiße Masse, die in Wasser wieder löslich ist, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte; in diesem Falle bleibt etwas Molybdänsäure ungelöst zurück. *Lp.*

Molybdänsuperfluorid: MoF_3 (Berzelius). Fluorwasserstoffsäure löst die Molybdänsäure leicht auf. Die Auflösung schmeckt sauer, unangenehm metallisch und trocknet beim Verdunsten

zu einer syrupsdicken, gelblichen Masse ein, ohne eine Spur von Kry-
stallisation zu zeigen. In der Wärme zieht sich die Farbe ins Grüne
oder Blaue. Wasser löst die eingetrocknete Masse nur unvollkommen
wieder; das Ungelöste enthält gleichwohl noch Flussssäure, ist in Was-
ser etwas löslich, wird aber wieder gefällt beim Vermischen mit der
ersten sauren Flüssigkeit. *Lp.*

Molybdänsupersulfid: MoS_4 . Durch Fällen eines löslichen
Molybdänsupersulfidsalzes (Molybdänsupersulfid-Kalium) mit überschüs-
siger Salzsäure zu erhalten. Ein flockiger, durchscheinender, schön
dunkelrother Niederschlag, beim Trocknen zusammenschumpfend und
eine grobkörnige Masse von dunkelgrauem Metallglanz gebend, die mit
Wasser zerrieben, ein dunkelrothes Pulver liefert. Weder in Wasser
noch in Säuren ist es löslich. In einem Destillationsgefäße erhitzt, lie-
fert es erst Wasser und etwas schwefligsaures Gas, dann viel Schwefel
und Molybdänsulfuret bleibt zurück. *Lp.*

Molybdänsupersulfidsalze: Das Molybdänsupersulfid bil-
det mit den basischen Schwefelmetallen Salze, die im Allgemeinen nach
der Formel $\text{MS} \cdot \text{MoS}_4$ zusammengesetzt sind. Die meisten sind dun-
kelroth und behalten beim Trocknen die Farbe unverändert. Aus den
wässerigen Lösungen wird durch Säuren Molybdänsupersulfid gefällt.

Molybdänsupersulfid-Ammonium. Feuchtes Molybdän-
supersulfid wird mit Ammoniumsulfhydrat — dem vortheilhaft etwas
kaustisches Ammoniak zugesetzt ist — übergossen. Es sinkt zu einem
gelben Pulver zusammen, das beim Trocknen dunkelroth wird, in alka-
lischen Flüssigkeiten unlöslich, in kaltem Wasser wenig, in heißem
leichter auflöslich ist.

Molybdänsupersulfid-Barium. Fällt mit brandgelber und
rother Farbe nieder, wenn Chlorbarium mit dem Kaliumsalz vermischt
wird. In kaltem und siedendem Wasser ist es unlöslich, von letzterem
wird es zinnoberroth und fällt schwer zu Boden. Von verdünnter
Salzsäure erfährt es keine Veränderung.

Molybdänsupersulfid-Calcium. Aus einer Mischung von
dem Kaliumsalz mit Chlorkalcium fällt nichts nieder, auf Zusatz von
Alkohol trübt sie sich und nach zwölf Stunden hat sich ein zinnober-
rothes, in Wasser schwer lösliches Pulver abgesetzt.

Molybdänsupersulfid-Eisensulfuret. Das Kaliumsalz fällt
aus einer Eisenoxydullösung nur dann einen rothen Niederschlag, wenn
letzteres im Ueberschuss vorhanden ist.

Molybdänsupersulfid-Goldsesquisulfuret. Dunkel-
brauner Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird und sich zersetzt.
Bei der Destillation liefert er Schwefel und wird dunkler, an der Luft
erhitzt, verbrennt er mit Entwicklung von schwefliger Säure, färbt sich
goldgelb und in strenger Hitze sublimirt Molybdänsäure.

Molybdänsupersulfid-Kalium. Das Molybdänsulfid-Ka-
lium wird mit Molybdänsulfid gekocht. Man erhält ein solches Ge-
menge beim Zersetzen eines sauren molybdänsauren Kalis mit Schwefel-
wasserstoff. Das Kochen muss in einer Retorte mehrere Stunden lang
geschehen; es geht viel Schwefelwasserstoff mit den Wasserdämpfen
weg und ein starker Niederschlag bildet sich. Nach dem Erkalten bringt
man den Niederschlag auf ein Filter und wäscht so lange aus, bis das

Durchgehende mit Salzsäure einen flockigen, dunkelrothen Niederschlag giebt. Siedendes Wasser löst aus dem Rückstande das Molybdänsupersulfid-Kalium auf und lässt Molybdänsulfuret zurück. Die erhaltene Lösung ist roth und giebt in der Regel das Salz beim Verdunsten in Form einer rothen, extractähnlichen Masse. Einmal erhielt Berzelius beim Erkalten des gekochten Gemenges diese Verbindung in kleinen, rubinrothen Krystallkörnern, die durch Abschlämmen vom übrigen Niederschlage getrennt wurden. Unter dem Mikroskope waren es rechteckige Schuppen, in der Breite gestreift. In der Kälte waren sie in Wasser, Salzsäure und Kali unlöslich, von heißem Wasser wurden sie gelöst. Beim gelinden Glühen verknisterten sie, gaben Wasser, etwas Schwefel und Schwefelwasserstoffgas, Wasser zog dann Schwefelkalium aus und hinterließ Molybdänsulfuret. — Wird eine verdünnte Lösung von Molybdänsulfid-Kalium, welche einen Ueberschuss von Molybdänsulfid enthält, einer Temperatur von 60 — 80° ausgesetzt, so trübt sie sich und ein hellerer, pulverförmiger Stoff sinkt allmählich zu Boden. Dieser ist Molybdänsupersulfid-Kalium. Nach dem Trocknen bildet er eine zusammenhängende, brandgelbe Masse, die aus kleinen, seidartig glänzenden Krystallpunkten besteht. Dieselbe Masse erhält man, wenn Molybdänsupersulfid mit Kaliumsulfhydrat übergossen wird. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heißem löslich.

Molybdänsupersulfid-Kupfer. Ein im ersten Augenblick dunkler Niederschlag; nachdem er sich gesammelt hat, ist er roth, in das Braune fallend.

Molybdänsupersulfid-Lithium. Wie das Kaliumsalz.

Molybdänsupersulfid-Magnesium. Unlöslicher, rother Niederschlag.

Molybdänsupersulfid-Natrium. Wie das Kaliumsalz.

Molybdänsupersulfid-Quecksilberhalbsulfuret. Dunkler, fast brauner Niederschlag.

Molybdänsupersulfid-Strontium. Vergleiche das Bariumsalz.

Molybdänsupersulfid-Silber. Tief dunkelbrauner Niederschlag, nachdem er sich gesammelt hat, schwarz.

Molybdänsupersulfid-Wismuth. Wie das Quecksilbersalz.

Molybdänsupersulfid-Zinnsulfuret. Scheidet sich bei doppelter Zersetzung aus dem Zinnchlorür als dunkelbrauner Niederschlag ab. Lässt man die Mischung mehrere Tage in einem offenen Gefäße stehen, so bildet sich die Zinnsulfidverbindung und die vorher ungefärbte Flüssigkeit wird roth.

Molybdänsupersulfid-Zinnsulfid. Wird nur zum Theil roth gefällt, das Uebrige bleibt mit derselben Farbe in der Flüssigkeit gelöst.

Lp.

Momordicin, syn. mit Elaterin.

Monardaöl¹⁾ ist das ätherische Oel einer amerikanischen Labiata, der *Monarda punctata*. Es scheidet sich leicht in einen flüssigen und einen festen, krystallinischen Theil. Das erstere, das Eläopten, ist ein gelbrothes, nach Thymian riechendes Liquidum, welches durch

¹⁾ Arppe, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. 58, S. 41—46.

Rectification mit Wasser hellgelb wird. Es siedet bei $+ 224^{\circ}$ und verharzt leicht unter Aufnahme von Sauerstoff, wobei es braun und dickflüssig wird. Wahrscheinlich ist es nicht frei von Stearopten. Letzteres bildet grofse, auffallend nach Thymian riechende Krystalle, die von anhängendem Eläopten durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und farblos erhalten werden können. Zu weiterer Reinigung destillirt man sie entweder für sich oder mit Wasser. Im ersteren Falle erstarrt das Uebergehende in der Vorlage sogleich zu schönen, glänzenden Krystallen, welche den eigenthümlichen Geruch beibehalten haben und brennend scharf schmecken. In der Retorte bleibt nur ein wenig braunes Harz. Im zweiten Falle erhält sich das mit dem Wasser übergelohende Stearopten sehr lange flüssig; die Krystallisation beginnt aber sogleich, wenn man es mit einem harten Körper berührt, und setzt sich rasch durch die ganze Masse fort. Die so entstandenen Krystalle haben jedoch ein verwittertes Ansehen und sind undurchsichtig; Glanz und Durchsichtigkeit kommen aber meistens wieder, wenn man sie schmilzt und erstarren lässt. Wird das Stearopten, nachdem es eine Weile geschmolzen gewesen, mit einem harten Körper berührt, so krystallisirt es alsbald und die Krystalle sind wieder undurchsichtig. Der Schmelzpunkt des Stearoptens ist bei $+ 48^{\circ}$, bei $+ 38^{\circ}$ erstarrt es wieder. Erhitzt man es stufenweise über seinen Schmelzpunkt, so tritt die Erstarrung hernach bei immer niedrigerer Temperatur ein. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung wieder aus. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Arppe, der Formel $C_{10}H_7O$. Betrachtet man dasselbe als ein Oxyd, so könnte man das Eläopten des Monardaöls nach den Analysen von Arppe vielleicht als eine Verbindung von 3 At. des Radicals $C_{10}H_7$ mit einem At. Sauerstoff ansehen.

Leitet man Salzsäuregas über krystallisirtes Stearopten, so nimmt es zwar nur 2 — 3 Proc. davon auf, färbt sich aber rasch braun und erscheint nach Entfernung der überflüssigen Säure purpurfarben. Erhitzt man diese gefärbten Krystalle im Destillationsapparate, so ist das zuerst Uebergehende wieder farblos, später geht auch die gefärbte Verbindung unzersetzt über. Durch ätzendes Alkali wird die rothe Farbe der Krystalle in Blau, beim Erhitzen in Smaragdgrün verwandelt, aber sie kommt bei längerem Luftzutritt wieder zum Vorschein. Barytwasser löst die rothen Krystalle mit schön blauer Farbe. Kohlensäure schlägt aus dieser Auflösung die Baryterde zugleich mit der blaufärbenden Substanz nieder, der Niederschlag färbt sich aber nach und nach hellroth. Durch Alkohol lässt sich der Farbstoff ausziehen und bildet nach dem Verdunsten des Alkohols eine amorphe, dunkel violette Masse, die chlorhaltig ist und beim Erhitzen ein rothes Gas giebt. Wp.

Monazit (von *μονάζειν*, einzeln seyn, d. h. sich von anderen Mineralien durch seine hervorstechenden Eigenschaften absondern) nannte Breithaupt ein zu Miask in Sibirien vorkommendes Mineral, welches früher schon unter dem Namen Mengit (Brooke) bekannt war, und mit welchem zugleich der von einer nordamerikanischen Fundstätte herrührende Edwardsit (Shepard) identisch ist. Kersten fand es zusammengesetzt aus: 28,50 Phosphorsäure, 26,00 Ceroxyd, 23,40 Lanthanoxyd, 17,95 Thorerde, 2,10 Zinnoxid, 1,86 Manganoxydul, 1,68 Kalkerde und Spuren von Kali und Titansäure (101,49). Wöhler beobachtete, Kersten's Angabe entgegen, bei der Auflösung

des Monazit in Salzsäure keine Chlorentwicklung, wodurch erwiesen wird, dass das Mineral nicht Ceroxyd, sondern Ceroxydul enthält. Die Gegenwart der Thorerde, welche von Hermann bestritten worden war, fanden Wöhler und Berzelius bestätigt. Um die Ursache dieser widersprechenden Resultate ausfindig zu machen, untersuchte Hermann verschiedene Monazitkrystalle, deren specif. Gew. zwischen 5,0 und 5,25 differirte, und fand, dass die schwereren eine etwas andere Zusammensetzung als die leichteren haben, dass aber beide Arten durchaus frei von Thorerde sind. Zugleich aber ermittelte er, dass ein sich bei der Analyse des Monazit bildendes basisch schwefelsaures Ceroxyd die Eigenschaft besitzt — ähnlich wie Thorerde — beim Kochen eine Fällung zu geben, und glaubt, dass dies von Kersten für schwefelsaure Thorerde gehalten worden sey. Die Zusammensetzung des Monazit fand Hermann gleich 28,05 Phosphorsäure, 37,36 Ceroxydul, 27,41 Lanthanoxyd, 1,46 Kalkerde, 0,80 Talkerde, 1,75 Zinnoxid und eine nicht näher bestimmte Menge Wasser (96,83), woraus er die Formel $3(\text{CeO}, \text{LaO}) \cdot \text{PO}_5$ ableitet, indem zuvor das Zinnoxid als $3\text{RO} \cdot 2\text{SnO}_2$ in Abzug gebracht worden ist. Für ein solches Stannat hält Hermann silberweiße Blättchen, welche beim Schlämmen des Monazit zurückbleiben. Die obige Zusammensetzung gilt jedoch nur für die leichteren Varietäten des Monazit; die schwereren enthalten weniger Phosphorsäure, 22—25 Proc., und bilden einen Uebergang in den Monazitoid (s. d.). Der sogenannte Edwardsit besteht nach einer älteren Analyse Shepard's aus: 26,66 Phosphorsäure, 56,53 Ceroxydul (und Lanthanoxyd), 4,44 Thonerde, 7,77 Zirkonerde, 3,33 Kieselsäure, nebst Spuren von Eisenoxydul, Beryllerde und Talkerde (98,73). Später, durch die von G. Rose, in Folge der übereinstimmenden äußeren Charaktere des Monazit und Edwardsit, behauptete Identität beider Mineralien veranlasst, überzeugte sich Shepard, dass jener früher von ihm analysirte Edwardsit mechanische Verunreinigungen in sich geschlossen habe, und dass namentlich der gefundene Gehalt an Zirkonerde von eingemengtem Zirkon herrühre. — Der Monazit kommt in einzelnen Krystallen und krystallinischen Körnern vor, welche bei dem uralischen Mineral in einem granitartigen Gestein, begleitet von Zirkon und Nephelin, eingewachsen sind, bei dem nordamerikanischen aber in einem Lager von Gneus mit Fibrolith vorkommen. Auf Krystallflächen fettglänzend; auf Spaltungsflächen perlmutterglänzend. Bräunlich roth, hyacinthroth bis röthlich braun. Von der Härte des Apatit, oder etwas härter.

Th. S.

Monazitoid. So hat Hermann ein dem Monazit ähnliches Mineral genannt, welches denselben zu begleiten pflegt und in der nämlichen Krystallform wie dieser auftritt. Es besteht aus: 17,94 Phosphorsäure, 49,35 Ceroxydul, 21,30 Lanthanoxyd, 1,50 Kalkerde, 1,36 Wasser, 6,27 tantalsäureähnlicher Substanz, nebst Spuren von Talkerde und Eisenoxyd (97,72). Jene tantalsäureähnliche Substanz hatte die Eigenschaften der Säure des finnländischen Tantalits. Nimmt man an, dass dem Minerale ein Tantalat $2\text{RO} \cdot \text{TaO}_2$ beigemischt sey, so erhält der Rest die Formel $5(\text{CeO}, \text{LaO}) \cdot \text{PO}_5$. Als ein Gemenge von Monazit und Monazitoid betrachtet Hermann alle Monazite mit 22—25 Proc. Phosphorsäuregehalt und 5,12—5,25 specif. Gew. Der Mona-

tizoid hat ein specif. Gew. von 5,281. Durch seine braune Farbe ist er leicht vom Monazit unterscheidbar. Th. S.

Mondglas s. Glas. Bd. III, S. 553.

Mondstein. Trivialname eines auf Zeylon, in Grönland, Nordamerika u. s. w. als Geschiebe vorkommenden Adulars, der sich durch ein gewisses opalartiges Ansehen auszeichnet. — Mondstein nannte man in älteren Zeiten auch die Meteorsteine (s. d.), weil man sie als Auswürflinge lunarischer Vulkane betrachtete. Th. S.

Monesia. Unter diesem Namen kommt ein Extract im Handel vor, welches wahrscheinlich aus der Rinde einer in Brasilien einheimischen Sapotea, *Chrysophyllum glycyphaeum*, bereitet wird. Es bildet 20 — 25 Millimeter dicke, schwarzbraune, sehr brüchige, aber auf dem Bruche dem Kino und Catechu ganz unähnliche Tafeln; löst sich vollkommen in Wasser, schmeckt anfangs süß, später adstringirend und kratzend. Als Tonicum hat es Anwendung gefunden. Wp.

Monesin heißt ein eigenthümlicher, dem Saponin ähnlicher Stoff, welcher sich in der wahrscheinlich von *Chrysophyllum glycyphaeum* abstammenden Monesiarinde, so wie in dem daraus bereiteten Extracte, der sogenannten Monesia, findet. Zur Darstellung desselben zieht man die Rinde mit heißem Alkohol aus und schüttelt die Tinctur mit pulverigem Kalkhydrat, bis sie nicht weiter entfärbt wird. Es entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher Gerbstoff, rothen Farbstoff, Aepfelsäure und Glycyrrhizin enthält. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird destillirt, völlig eingetrocknet, der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Das Monesia ist eine amorphe, schwachgelbliche, durchsichtige Substanz, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Es hat keinen Geruch, aber einen bitterlichen, hinterher scharfen und kratzenden Geschmack. In Alkohol und Wasser ist es leicht, in Aether kaum löslich; die wässerige Lösung schäumt stark. Salpetersäure verwandelt dasselbe in eine bittere, krystallinische Substanz, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Gegen Salzsäure und Kali verhält es sich ähnlich wie Saponin. Wp.

Monothionsäuren s. Thionsäuren.

Monochloracetylsäure s. Acetylsäure. Supplem. Seite 12.

Monradit. Ein von A. Erdmann nach Hrn. Monrad benanntes Mineral aus Bergens Stift in Norwegen, welches aus 56,17 Kieselerde, 31,63 Talkerde, 8,56 Eisenoxydul und 4,04 Wasser (100,40) besteht, und dessen chemische Constitution Erdmann durch die Formel $4(3RO.2SiO_2) + 3HO$ auszudrücken sucht. Krystallinische, mit Glimmerblättchen durchwachsene Massen, deutlich spaltbar nach einer Richtung, weniger deutlich nach einer zweiten, welche mit jener ersten

einen Winkel von ungefähr 130° bildet. Blassgelb, ins Röthliche ziehend; auf der deutlichen Spaltungsfläche stark glasglänzend. Von der Härte des Feldspaths, mitunter etwas härter. Specif. Gew. = 3,267.

Th. S.

Montanin nennt van Mons ein von ihm in der Bergchinarinde (*China montana* von *Exostemma floribundum*) aufgefundenes Alkaloid. Es schmeckt bitter, bildet mit Essigsäure ein krystallisirbares, neutrales Salz und bewirkt in größeren Gaben Erbrechen. Winkler hat diese Angaben nicht bestätigt gefunden.

Wp.

Montmilch, syn. mit Bergmilch.

Moorkohle, Moor-Braunkohle. Eine Braunkohle, welche keine Spuren von Holzstruktur zeigt, und vorzüglich aus Sumpfpflanzen entstanden zu seyn scheint.

Th. S.

Moortorf, Rasentorf, pflegt man jeden Torf zu nennen, in welchem sich deutlich erkennbare Reste der Vegetabilien finden, aus denen er hervorgegangen ist. Weit seltener ist der sogenannte Bag-gerdorf (Streichtorf), der eine mehr oder weniger homogene, schlammartige Masse bildet.

Th. S.

Moos, isländisches s. Flechte, isländische.

Moosbitter, syn. mit Flechtenbitter.

Moosgallerte }
Moosstärke } s. Flechtenstärke.

Morein }
Morin } s. Gelbholz.

Morindin¹⁾. Formel = $C_{28}H_{15}O_{15}$ (Anderson). Ist der Name eines Farbstoffs, welcher einen Bestandtheil der von Ostindien aus unter dem Namen *Sooranjee* auf den englischen Markt gebrachten Wurzel ausmacht, die höchst wahrscheinlich von *Morinda citrifolia*, einer zu den Ciuchonaceen gehörigen Pflanze abstammt.

Das Farbmateriale *Sooranjee* ist in Stücke von 1—4 Zoll Länge zerschnitten, mit einem Durchmesser von $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{8}$ Zoll. Je dünner die Stücke, desto dicker die daran befindliche Rinde. Aeußerlich sind sie grünlichbraun, auf dem Bruche aber variirt die Farbe, besonders die der Rinde, vom reinsten Gelb bis zum Braunroth. Das Holz ist nur schwach gelb, verräth aber durch die rothe Färbung mit Alkalien einen Gehalt an Farbstoff. Es hat keine Schwierigkeit, die Rinde davon zu trennen. Auf den größeren Ablösungsflächen zeigt sowohl die Rinde als das Holz einen eigenthümlichen Silberglanz.

Zur Darstellung des Morindins verfährt man folgendermaassen: Die vom Holze befreite, gepulverte Rinde wird wiederholt mit Alkohol aus-

¹⁾ Chem. Gazette, 1848, pag. 313.

gekocht. Anfangs sind die Tincturen tief braunroth und geben beim Erkalten einen flockigen Niederschlag, welcher Morindin nebst einem andern rothen Farbstoffe enthält. Die späteren Auszüge werden immer blasser und setzen zuletzt gelbe, strahlenförmige Krystalle ab, welche erst durch wiederholtes Auflösen in 50procentigem Weingeist von rothem Farbstoff, dann durch Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, von unorganischen Beimengungen befreit werden. Darnach schiefen sie aus einer Auflösung in reinem Weingeist in wawellitähnlichen Gruppen an und haben eine dunkelschwefelgelbe Farbe und Seidenglanz. Verdünnter Alkohol ist das beste Auflösungsmittel, absoluter löst gar nichts davon auf. Kaltes Wasser färbt sich nur eben gelb damit, kochendes hingegen nimmt so viel Morindin auf, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Gallerte geseht. Von Alkalien wird es mit orange-gelber Farbe aufgelöst, mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine tief purpurrothe Flüssigkeit, welche von Wasser gefällt wird. Der Niederschlag ist ein veränderter Körper. Kalte Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. löst das Morindin langsam mit braunrother Farbe auf, heisse Salpetersäure zerstört dasselbe, ohne Oxalsäure zu bilden. Die Lösung des Morindins in verdünntem Weingeist giebt mit basisch essigsäurem Bleioxyd einen scharlachrothen Niederschlag, der sich jedoch leicht zersetzt und nicht ohne Verlust an Farbstoff gewaschen werden kann. Kalk-, Baryt- und Strontiansalze geben voluminöse, in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Morindin giebt, mit Alaun oder Eisenchlorid vermischt, das Morindin an die Thonerde oder das Eisenoxyd ab. Im erstern Falle entsteht ein rother Lack, im zweiten ein von Eisenoxydhydrat in der Farbe nicht zu unterscheidender Niederschlag. Wird das Morindin in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und verwandelt sich später unter Kochen in einen schönen, orangegelben Dampf, der sich an kalten Stellen des Apparats in langen, dunkelrothen Krystallnadeln anlegt. Als Rückstand erhält man eine voluminöse Kohle. Diese rothen Krystalle nennt Anderson Morindon. Sie unterscheiden sich durch ein Minus von 5 At. Wasser vom Morindin. Ihre Formel ist demnach = $C_{28}H_{10}O_{10}$. Wahrscheinlich entsteht das Morindon aus dem Morindin auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, indem dieselbe aus dem letztern Wasser aufnimmt und einen dem Morindon in seinen Reactionen gleichenden Körper bildet.

Das Morindon ist in kaltem und heißem Wasser ganz unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt beim Verdunsten dieser Auflösungen wieder aus. Alkalien lösen es mit schön violetter Farbe auf, eben so concentrirte Schwefelsäure. Letztere Lösung wird durch Wasser gefällt. Die Auflösung desselben in Ammoniak giebt mit Alaun einen schön rothen Lack, mit Barytwasser einen kobaltblauen Niederschlag. — Das Morindin hat viel Aehnlichkeit mit dem Alizarin, welches, nach Schunck, die Formel $C_{14}H_8O_7$ oder $C_{28}H_{16}O_{14}$ hat und aus dem Krapp gewonnen wird, der zu der den Cinchonaceen verwandten Familie der Rubiaceen gehört. Indess kann es nicht, wie das Alizarin in der Färberei verwandt werden, da es sich nicht mit den gewöhnlichen Beizen auf Zeugen befestigen lässt. Nur mit den zum Türkischroth gebeizten Stoffen giebt es eine dauerhafte, dunkelrothbraune Färbung. Anders ist es mit dem Morindon. Dieses liefert mit Thonerdebeize dunkelrosenrothe, mit Eisenbeize violette bis

schwarze Farben, die freilich nicht echt sind und auch auf den nicht gebeizten Partien der Zeuge haften.

Es ist noch zu erwähnen, dass das Morindon mit dem Gentianin ($C_{14}H_5O_5$, Baumert) isomer ist.

Wp.

Morindon s. Morindin.

Moringasäure (vergl. d. Art. Behenöl) nennt Walter eine fette Säure, die er, seiner Angabe nach, neben Behenmargarinsäure durch Verseifung des Behenöls von *Moringa aptera* erhalten hat.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Säure gab: $C_{30}H_{28}O_4$ = ($HO \cdot C_{30}H_{27}O_3$)¹⁾.

Die Moringasäure ist ein farbloses oder wenig gelbliches Oel, fast geschmack- und geruchlos, von 0,909 specif. Gew., das bei 0° fest und dann krystallinisch wird; es röthet Lackmus, löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpentinöl. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure in der Kälte blutroth, in der Wärme schwärzt sie sich und entwickelt schweflige Säure.

Fe.

Moringersäure. Moritanninsäure²⁾. Eine im Gelbholz (von *Morus tinctoria*) enthaltene Gerbsäure, welche Wagner 1850 entdeckte.

Nach der Elementar-Analyse der reinen Moringersäure lassen sich verschiedene Formeln berechnen; es ward im Mittel erhalten von 100: 55,2 Kohlenstoff und 4,4 Wasserstoff, darauf passen drei Formeln fast gleich gut: $C_{18}H_8O_{10}$ — $C_{14}H_6O_8$ und $C_{28}H_{13}O_{15}$, d. h. enthalten in

100: Kohlenstoff:	55,1	54,5	55,8
Wasserstoff	4,1	3,9	4,3.

Nach der ersten Formel gehört die Moringersäure in die Reihe der Gallussäure ($3HO \cdot C_{18}H_8O_9$); nach der zweiten Formel würde sie in die Reihe der Kaffeegerbsäure ($2HO \cdot C_{14}H_6O_5$), der Chinasäure ($2HO \cdot C_{14}H_{10}O_{10}$), der Boheasäure ($2HO \cdot C_7H_3O_4$) und der Gallussäure ($2HO \cdot C_{14}H_2O_8$) gehören. — Der Zusammensetzung der moringerbsauren Salze nach ist die wahrscheinlichere Formel dieser Säure: $3HO \cdot C_{18}H_8O_7$ oder $2HO \cdot C_{18}H_6O_8$.

Die Moringersäure ist neben Morinsäure im Gelbholz enthalten, und bildet den hauptsächlichsten Farbstoff desselben. Beim Erkalten einer concentrirten Abkochung des Farbeholzes scheidet sich die Morinsäure (s. d. Art.) ab, während die Moringersäure gelöst bleibt. Diese Säure findet sich unrein öfters bis zu 1/2 Zoll dicken Schichten in der Mitte der Stämme von Gelbholz abgelagert; werden die Blöcke der Länge nach gespalten, so kann man diese Massen mit dem Meißel herausnehmen. Diese Ablagerungen im Gelbholz wurden schon von Chevreul bemerkt, und bestehen, nach ihm, aus Morinsäure. Sie bilden derbe, schmutziggelbe, an manchen Stellen fleischrothe Massen, auf dem Bruch rothbraun und blättrig krystallinisch. Dieser Körper schmilzt beim Erhitzen; es bildet sich eine schwer verbrennliche, voluminöse Kohle, und nach dem vollständigen Verbrennen bleibt nur 0,006 Asche.

¹⁾ Walter giebt an, dass die Analysen von moringasäurem Aethyloxyd und moringasäurem Methyloxyd dieselbe Formel für die Säure gegeben haben; die Eigenschaften und Zusammensetzung der genannten Verbindungen hat er nicht beschrieben.

²⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. LI, S. 91; Pharm. Centralbl. für 1851, S. 36.

Um reine Moringersäure darzustellen, löst man die rohen Stücke in Wasser auf, und krystallisirt sie so einige Mal um; löst dann die abgeschiedenen Krystalle in einer größeren Menge siedenden Wassers mit Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure; in Folge der Abscheidung eines harzartigen Körpers wird die Lösung allmählig trübe; wenn sie sich nach dem Filtriren nicht mehr trübt, so lässt man sie längere Zeit stehen, wobei sich dann die Moringersäure als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen bestehend, ausscheidet.

Die Moringersäure ist gelblich, krystallinisch, löst sich bei 20° in 6 Theilen, bei 100° in 2,14 Theilen Wasser; die Lösung schmeckt süßlich zusammenziehend, und reagirt schwach sauer; die Säure löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether, aber nicht in Terpentinöl oder fetten Oelen. Die ätherische Lösung hat bei reflectirtem Licht eine grünliche, bei durchfallendem eine braune Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen, weingeistigen oder wässerigen Lösung scheidet sich die Säure zum großen Theil wieder krystallinisch ab.

Die Moringersäure wird nicht aus der wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure gefällt; mit Borsäure in siedendem Wasser gelöst, bildet sich beim Erkalten eine gallertartige Masse, die aus feinen Blättchen besteht.

Aus der wässerigen Lösung wird die Moringersäure durch Leim oder durch erweichte thierische Blase vollständig ausgefällt. Von den anderen bekannten Gerbsäuren unterscheidet sich dieselbe dadurch, dass sie ein gelber, krystallinischer Farbstoff ist, ferner durch ihr Verhalten gegen Mineralsäuren (die sie nicht fällen), gegen Bleisalze, Eisensalze und gegen Brechweinstein (s. dieses Verhalten bei den moringerbsäuren Salzen).

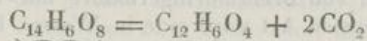
Verwandlungen der Moringersäure ¹⁾ 1) für sich, vielleicht unter Einfluss des Lichts. Eine wässrige Lösung der Säure, welche in einem verschlossenen Glase 3 Monate lang, öfters im Sonnenlicht, gestanden hatte, zeigte den Geruch und Geschmack des Phenyl-oxhydrodrats, und das Destillat gab auch mit Eisenchlorid und Fichtenholz die Reaction dieses Körpers.

2) Durch Wärme. Die Moringersäure schmilzt bei 200°; auf 250° erhitzt, wird die flüssige Säure braunschwarz, während saure Dämpfe und Wasser entweichen; bei 270° zersetzt sie sich vollständig, es bleibt eine voluminöse Kohle zurück, Kohlensäure entweicht in reichlicher Menge, und eine ölähnliche Flüssigkeit destillirt über, welche später zu einer größtentheils krystallinischen Masse erstarrt; durch Abpressen zwischen Fließpapier werden die Krystalle von dem anhängenden Oel, Phenyl-oxhydrodrat, befreit, und dann durch Sublimation gereinigt. Diese Krystalle sind Brenzmoringersäure oder Phensäure (nach Wagner), eine Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Brenzgallussäure zeigt. Die Formel der getrockneten Säure ist $2\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2$. Sie ist hiernach polymer mit dem farblosen Hydrochinon von Wöhler und wahrscheinlich identisch mit dem Brenzcatechin von Zweniger (Wagner); der Zusammensetzung nach lässt sie sich als eine höhere Oxydationsstufe des Phenyl-oxhydrodrats ($\text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_2$) betrach-

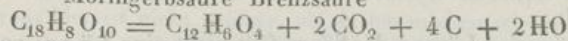
¹⁾ In einer Dissertation: »Ueber die Zersetzungsproducte der Moringersäure von R. Wagner.« Leipzig.

ten, weshalb Wagner sie als Phensäure bezeichnet, während er die sauerstoffärmere Verbindung „phenylige Säure“ nennt. Neben der Brenzmoringersäure entsteht bei der trockenen Destillation der Moringersäure freilich auch Phenylxydhydrat, sonst hat aber ein Zusammenhang zwischen den beiden Körpern durch Umwandlung des einen in den andern noch nicht bestimmt nachgewiesen werden können.

Die Entstehung der Brenzsäure aus der Moringersäure beruht auf einem einfachen Zerfallen derselben in Kohlensäure und Brenzsäure, oder gleichzeitiger Bildung von Wasser und Abscheidung von Kohlenstoff, je nachdem man für die Moringersäure die eine oder die andere Formel nimmt:



Moringersäure Brenzsäure



Moringersäure.

Die Brenzmoringersäure krystallisirt im rhombischen System; die Krystalle erscheinen als rechteckige Säulen mit gerade aufgesetzter Zuspitzung, die schmalen Seitenflächen der Säule mit horizontalen Streifen.

Sie schmilzt bei 100°; schon bei 130° fängt sie an zu verdampfen; siedet bei 240° bis 250° lebhaft, und bildet farblose Dämpfe, die sich beim Destilliren zu einer später erstarrenden Flüssigkeit verdichten. Sie löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber schwer in Aether. Die wässrige Lösung reagirt kaum sauer, schmeckt bitterlich.

Die Lösung der Brenzmoringersäure absorbirt auf Zusatz von Basen: Kali, Ammoniak, Baryt, Kalk u. s. w., den Sauerstoff der Luft sehr rasch, wobei sie zuerst grün, dann schnell braun und zuletzt schwarz wird; sie verhält sich demnach ähnlich wie die Pyrogallussäure, und kann wie diese zu endometrischen Versuchen dienen. Dem Verhalten der Alkalien gleich ist das der kohlen-sauren Alkalien.

Eisenoxydullösungen werden durch Brenzmoringersäure nicht verändert; Eisenoxyd-Oxydullösungen und Eisenoydlösungen damit versetzt, werden dunkelgrün gefärbt, welche Farbe durch Zusatz von Ammoniak, Baryt und dergl. schön roth wird. Eine Flüssigkeit, die eine durch Schwefelcyankalium kaum noch nachzuweisende Spur von Eisenoxyd enthält, giebt, mit Weinsäure und etwas Ammoniak, dann mit Brenzsäure versetzt, noch eine deutliche, violette Färbung, welche durch Zusatz von Essigsäure grün, auf Ammoniakzusatz jedoch sogleich wieder violett wird.

Vermischt man eine verdünnte wässrige Lösung der Brenzgerbsäure mit einer Spur Eisenchlorid, so zeigt sich bei Zusatz von Wasser, welches selbst äußerst geringe Spuren von Alkalien oder alkalischen Erden enthält, nach wenigen Augenblicken eine intensiv blaue Färbung. Diese Reaction ist viel empfindlicher als die ähnliche der Gallussäure.

Die Säure reducirt in wässriger Lösung rasch salpetersaures Silberoxyd, Gold- oder Platinchlorid; in der Siedhitze reducirt sie auch eine mit Kali versetzte Lösung von schwefelsaurem oder essigsurem Kupferoxyd. Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kali oder Kalk giebt sie einen schwarzen Niederschlag, wobei die darüber stehende Flüssigkeit ebenfalls schwarz erscheint; ähnliches Verhalten zeigt das

saure chromsaure Kali. Schweflige Säure verändert die Lösung der Brenzmoringersäure nicht (Unterschied von Hydrochinon). Wird Eichenholz, mit der Säurelösung getränkt, in Salzsäure getaucht und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt, so zeigt sich eine um so schwächere Färbung, je reiner die Säure war; bei chemisch-reiner Säure würde wahrscheinlich gar keine Färbung eintreten.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Brenzsäure in Oxalsäure verwandelt, die vielleicht durch eine Spur einer Nitroverbindung gelblich gefärbt ist; bis jetzt ist eine Nitroverbindung der Säure nicht dargestellt worden.

Beim Destilliren von Brenzmoringersäure mit überschüssigen Alkalien der verschiedensten Art wird eine in Wasser lösliche Flüssigkeit erhalten, welche unveränderte Brenzsäure, aber keinen Kohlenwasserstoff enthält.

Die wässrige Lösung der Säure fällt nicht eine Lösung von Chininsalz oder von weinsaurem Antimonoxyd-Kali; mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von Brenzmoringersäurem Bleioxyd = $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2$.

3) Durch concentrirte Salpetersäure wird die Moringersäure oxydirt; die rothbraune Lösung im Wasserbade verdampft, giebt Oxypikrinsäure.

4) Durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird die Säure, unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure, vollständig zerstört.

5) Bleihyperoxyd oxydirt beim Kochen die wässrige Lösung der Moringersäure; die farblose Flüssigkeit enthält nur Spuren von Blei, in dem Niederschlage ist die Bleiverbindung eines humusartigen Körpers enthalten.

Beim Zusammenreiben von Bleihyperoxyd und trockener Säure entzündet sich die Masse, und verbrennt unter Funkensprühen.

6) Mit chlorsaurem Kali zusammengerieben, detonirt die Säure heftig.

7) Aus der wässrigen Lösung der Säure setzen sich durch Einwirkung von Chlor braune, harzähnliche Producte ab.

8) Chromsäure zersetzt die Säure ganz leicht und vollständig.

9) Wird die Moringersäure in ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure gebracht, so bilden sich harzartige Producte. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird neben braunem Harz Oxalsäure erhalten.

10) Concentrirte Schwefelsäure löst die Moringersäure zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf; wird diese Lösung so vorsichtig mit Wasser zersetzt, dass sich die Flüssigkeit nicht erhitzt, so fällt die Säure größtentheils unverändert nieder. Beim Erwärmen der concentrirten sauren Lösung erfolgt Zersetzung unter Bildung von schwefliger Säure. Bleibt dagegen die Lösung in concentrirter Schwefelsäure einige Tage stehen, so setzt sich eine ziegelrothe, krümelige Masse ab, unreine Rufimorsäure. Zur Reinigung wird die rothe Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen, in wenig siedendem Alkohol gelöst, darauf die Lösung abgedampft und in ihr fünfzigfaches Volum kaltes Wasser gegossen. Bei kleinen Mengen erhält man einen voluminösen, flockigen, rothen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst, und dann bei niedriger Temperatur getrocknet werden muss. Beim

Arbeiten mit größeren Mengen backt der Niederschlag leicht zu einer schwarzbraunen, zähen Masse zusammen, die nach dem Trocknen metallischglänzend grün ist, aber einen rothen Strich giebt.

Die Zusammensetzung der Rufimorinsäure ist (nach Wagner) $C_{14}H_7O_8$. Sie verliert kein Wasser, indem sie sich mit Basen verbindet.

Die Entstehung der Rufimorinsäure aus der Moringersäure ist nach den von dem Entdecker diesen Verbindungen gegebenen Formeln, für die erstere $C_{14}H_7O_8$, für die Gerbsäure $C_{18}H_8O_{10}$ oder $C_{14}H_6O_8$, nicht erklärt; den unmittelbaren Resultaten der Elementaranalyse nach haben beide wohl die gleiche Zusammensetzung; die Moringersäure gab im Mittel aus 4 Analysen 55,0 Kohlenstoff und 4,3 bis 4,6 Wasserstoff; die Rufimorinsäure gab 54,4 Kohlenstoff und 4,4 Wasserstoff; die Differenz hier ist nicht größer, als sie bei solchen schwierig zu reinigenden Substanzen vorkommt. Für die gleiche Zusammensetzung beider spricht auch der Umstand, dass die Rufimorinsäure wieder in Moringersäure übergehen kann.

Auch die Carminsäure¹⁾ von Warren de la Rue hat die gleiche Zusammensetzung (gefunden wurde im Mittel 54,1 Kohlenstoff, 4,6 Wasserstoff) wie die genannten Säuren; dabei ist sie aber in ihren Eigenschaften der Rufimorinsäure so vollkommen ähnlich, dass Wagner beide für identisch hält, eine Thatsache, die, wenn richtig, für die Technik von Bedeutung werden könnte, sobald es gelingt die Moringersäure in einheimischen Pflanzen aufzufinden, indem dann die Cochenille uns entbehrlich würde.

Die Rufimorinsäure ist getrocknet dunkelroth, fein zerrieben schön roth; löst sich weniger leicht in Wasser, als in Alkohol, sehr wenig in Aether; diese Lösungen reagiren schwach sauer. Durch Zusatz einer äußerst geringen Menge von Ammoniak wird sie in Wasser leicht löslich (eine geringe Spur Ammoniak ist wahrscheinlich die Ursache der leichten Löslichkeit der Carminsäure, Wagner).

Die Rufimorinsäure ist ferner in Salzsäure ohne Zersetzung löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; aus dieser Lösung fällt Wasser nur einen Theil der Säure.

Bei einer Temperatur von 130° verändert die Säure sich noch nicht; stärker erhitzt, entwickeln sich Dämpfe, die beim Erkalten krystallinisch werden, und die Reaction der Brenzmoringersäure zeigen.

Chlor zersetzt die Säure in wässriger Lösung; es werden braune Flocken abgeschieden.

Kochende Salpetersäure zersetzt die Säure leicht; aus der gelben Lösung scheidet sich beim Verdampfen Oxalsäure und eine Nitrosäure, ab, die nach ihren Reactionen von der Nitrophenissäure verschieden, aber weiter nicht untersucht ist.

Durch Kochen mit fixen Alkalien oder Barytwasser wird die Rufimorinsäure schnell zersetzt; die zuerst rothe Lösung wird bald dunkelgelb; durch Essigsäure neutralisirt, giebt sie mit Leim, mit Eisenchlorid und mit ammoniakhaltigem weinsäuren Eisenoxyd die Reactionen der Moringersäure. Diese Ueberführung der Rufimorinsäure durch Einwirkung von Alkalien in Moringersäure, und der letztere durch

¹⁾ Annal. der Chemie und Pharm., Bd. LXIV, S. 1.

Einwirkung von Schwefelsäure in die erstere zeigt, dass eine einfache Beziehung in der Zusammensetzung beider Säuren stattfinden muss; beide haben entweder gleiche Zusammensetzung oder unterscheiden sich dadurch, dass die eine die Elemente von 1 At. Wasser mehr enthält; hierüber müssen noch weitere Untersuchungen der Säuren und ihrer Salze entscheiden.

Die Rufimorinsäure löst sich bei Zusatz wässriger Alkalien leicht und mit prachtvoll rother Farbe in Wasser; eine Lösung der Säure in Alkohol giebt mit einer alkoholischen Kalilösung einen dunkelrothen, zähen Niederschlag.

Eine wässrige Lösung der Säure mit einer Spur Ammoniak versetzt, fällt neutrales essigsaures Bleioxyd dunkelroth, salpetersaures Bleioxyd kirschroth, salpetersaures Quecksilberoxydul braunroth, salpetersaures Quecksilberoxyd röthlich, essigsaures Kupferoxyd braunroth, Eisenchlorid wird dunkelbraun gefärbt, es bildet sich aber kein Niederschlag; schwefelsaures Zinkoxyd und salpetersaures Silberoxyd werden nicht gefällt; Alaun, Chlorbaryum und Zinnchlorür erst bei Zusatz von mehr Ammoniak.

Reines rufimorinsaures Bleioxyd wird erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd; der mit Alkohol ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag ist $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_8$. Das Salz ist krystallinisch, dunkelscharlachroth, in Wasser und Alkohol unlöslich; wird durch Essigsäure mit gelbrother, durch Kali mit carminrother Farbe gelöst; Ammoniak färbt dasselbe gelbgrün, ohne es zu lösen.

Rufimorinsaures Kupferoxyd. $3\text{CuO} \cdot 2\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_8$, wird erhalten durch Fällen der Säure mit neutralem essigsaurem Kupferoxyd. Der rothbraune Niederschlag giebt nach dem Trocknen ein dunkelrothes Pulver.

11) Concentrirte Salzsäure zersetzt die Lösung der Moringersäure beim Kochen vollständig; dabei bildet sich ein humusartiger Körper, und es entwickelt sich ein Geruch nach Phenylxydhydrat. — Verdünnte Salzsäure löst die Gerbsäure im Kochen mit rother Farbe, und nach einigen Tagen scheidet sich ein ziegelrother Körper, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure aus.

12) Die Moringersäure löst sich leicht in reinen und kohlen sauren Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung wird an der Luft schnell braunschwarz.

13) Die Säure zersetzt Cyankalium, Ferro- und Ferridcyanalium beim Kochen unter Entwicklung von Cyanwasserstoff.

14) Die wässrige Lösung der Säure reducirt in der Kälte das Goldchlorid; bei Zusatz von Kali auch Quecksilberchlorid, in der Siedhitze das essigsaure Kupferoxyd zu Oxydul; sowie auch das kohlen saure Silberoxyd in der Kälte, das salpetersaure Silberoxyd aber erst auf Zusatz von Ammoniak und beim Kochen.

Die wässrige Lösung der Moringersäure wird durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Salzsäure nicht gefällt; mit Borsäure in siedendem Wasser gelöst, scheidet sich beim Erkalten eine gallertartige, aus feinen, gelben Blättchen bestehende Masse ab.

Moringersäure Salze. Die Moringersäure ist eine schwache Säure; sie verbindet sich direct mit den reinen Alkalien, zersetzt die kohlen-sauren Verbindungen der Alkalien und Erden nur bei Siedhitze; die moringer-sauren Alkalien sind bis jetzt nicht im festen Zustande dargestellt; ihre Lösungen sind dunkelgelb, färben sich an der Luft aber schnell braun oder braunschwarz. Die Moringersäure fällt schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd mit grünschwarzer Farbe; der Niederschlag löst sich mit gelbbrauner Farbe in Essigsäure. Aus der wässerigen Lösung von Moringersäure fällt durch weinsaures Antimonoxyd-Kali gelbbraunes moringer-saures Antimonoxyd, während die gelbliche Flüssigkeit eine Verbindung der Gerbsäure mit saurem weinsauren Kali enthält.

Die Moringersäure fällt das essigsäure Bleioxyd in der Kälte; der gelbe Niederschlag, von der Farbe des chromsauren Bleioxyds, löst sich in siedendem Wasser, und krystallisirt aus der Lösung in citronengelben Nadeln.

Die Moringersäure fällt Alaunlösung für sich nicht, auf Zusatz von kohlen-saurem Kali bildet sich ein citronengelber Lack; sie wird durch Chininsalze vollständig gefällt; mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen gelbbraunen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gelben flockigen, in Zinnchlorür einen röthlichgelben Niederschlag.

Die Moringersäure fällt Eisenoxyduloxydsalze mit grünlicher Farbe wie einige andere Gerbsäuren; dadurch, dass sie Brechweinsteinlösung fällt, unterscheidet sie sich aber von der Gerbsäure, welche im Kino-gummi, im Catechu und im Kaffee sich findet; besonders charakteristisch ist die Löslichkeit des Bleisalzes in siedendem Wasser.

Moringersäures Bleioxyd: a) $4 \text{PbO} \cdot 3 \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_9$. Um das krystallinische Bleisalz zu erhalten, fällt man essigsäures Bleioxyd mit der Gerbsäure, und löst den Niederschlag in kochendem Wasser, woraus er sich dann in citronengelben Krystallen ausscheidet; oder man kocht Bleioxydhydrat mit Moringersäure in wässriger Lösung, und filtrirt die siedende Flüssigkeit vom Rückstand ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist im letzten Falle braun, wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theils der Gerbsäure.

Aus der wässerigen Lösung von moringer-saurem Bleioxyd scheiden sich bei längerem Stehen, nachdem die Krystalle sich abgesetzt haben, voluminöse, gelbe, nicht krystallinische Flocken von nicht constanter Zusammensetzung ab; ist die Lösung des krystallinischen Bleisalzes in Wasser sehr lange gekocht, so scheidet sich beim Erkalten zuweilen alles oder fast alles Salz in solchen Flocken ab.

b) $2 \text{PbO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_5\text{O}_7$ (?). Wird eine Lösung von Moringersäure mit basisch-essigsäurem Bleioxyd gefällt, so erhält man nach dem Trocknen ein gelbes, dem Chromblei ähnliches, fast unlösliches, nicht krystallinisches Pulver.

Moringersäures Chinin: $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{10}$. Eine Lösung von moringer-saurem Kalk wird durch gelöstes Chlorwasserstoff-Chinin gefällt; der Niederschlag ist gelb, nicht krystallinisch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol.

Moringersäures Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C}_{18}\text{H}_5\text{O}_7$ (?). Eisenchlorid mit nicht überschüssiger Moringersäure gefällt, giebt einen

schwarzgrünen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet von graugrüner Farbe ist.

Moringersaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot 2\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$. Wird eine wässrige Lösung von Moringersäure mit überschüssigem kohlen-sauren Kalk gekocht, so scheiden sich aus dem siedendheissen Filtrat nach mehreren Stunden gelbbraune Flocken ab; diese werden in Alkohol gelöst, und ihre alkoholische Lösung in eine grössere Menge kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Kalksalz in gelben, mikroskopischen Krystallen abscheidet. Dieses Salz hat genau dieselben Eigenschaften und Farbe, und verhält sich gegen die meisten Reagentien wie der morinsäure Kalk, welcher im Gelbholz sich findet; beide unterscheiden sich nur durch ihre Reaction gegen Eisenchlorid, welches den morinsäuren Kalk granatroth, den moringerbsäuren schwärzlich grün fällt.

Fe.

Morinsäure. Morin ¹⁾. Der von Chevreul entdeckte Farbstoff des Gelbholzes (von *Morus tinctoria* Jacq.), schon unter »Gelbholz« (Bd. III, S. 430) erwähnt, ist zuletzt von Wagner in reinem Zustande dargestellt, genauer als früher untersucht und als eine schwache Säure erkannt worden.

Die Analysen der Morinsäure passen auf mehrere Formeln, und da nur wenige Verbindungen der Säure dargestellt sind, so geben uns diese bis jetzt auch noch keinen sicheren Anhaltspunkt zur Feststellung des Aequivalentgewichtes. Bei der Analyse der freien Morinsäure fand Wagner 55,2 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff; Chevreul 56,1 Kohlenstoff und 4,2 Wasserstoff. Diese Zahlen (fast dieselben wie sie die Analyse der Moringersäure ergeben hat) passen auf die Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{10}$ (55,1 Kohlenstoff und 4,0 Wasserstoff), wie auch auf $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_{15}$ (56,0 Kohlenstoff; 4,0 Wasserstoff). Nach den wenigen und unvollständig untersuchten Verbindungen muss man eher die erstere Zusammensetzung annehmen, und zwar vielleicht als rationelle Formel $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_8$ (Wagner).

Die Morinsäure findet sich neben der Moringersäure im Gelbholz; ob die erstere zu der letzten in einer ähnlichen Beziehung steht, wie Gallussäure zur Galluserbsäure, ist noch nicht erwiesen.

Um Morinsäure rein darzustellen, wird Gelbholz wiederholt mit Wasser ausgekocht; die Abkochungen werden bis auf 1 Liter von 1 Kilogramm Holz concentrirt. Nach 1- bis 2tägigem Stehen scheidet sich eine gelbliche oder röthlichgelbe, krystallinische Substanz aus (Chevreul's Morin), welche eine Verbindung von Morinsäure mit Kalk enthält. Dieser Absatz wird zwischen Papier abgepresst, in Alkohol gelöst, und die geistige Lösung sogleich in ihr 8- bis 10faches Volum Wasser gegossen; dabei scheidet sich der morinsäure Kalk, jedoch noch nicht ganz rein, in gelbbraunen Flocken aus. Um sie ganz rein zu erhalten, werden sie noch 3 bis 4 Mal auf ähnliche Weise in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält so zuletzt ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, welches mit der 15- bis 20fachen Menge 75procentigem Weingeist, unter Zusatz von Oxalsäure (15 Säure auf 100 Kalksalz), gekocht wird. Die Lösung wird siedend filtrirt, das Filtrat mit der 100fachen Menge Wasser gemengt, der Niederschlag dann nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, worauf sich jetzt reine

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., Bd. LI, S. 84; Pharm. Centralblatt für 1851, S. 33.

Morinsäure abscheidet, welche bei Luftabschluss bei 100° getrocknet wird.

Die reine Morinsäure ist ein krystallinisches, weißes, an der Luft leicht gelb werdendes Pulver; sie schmeckt schwach bitterlich, aber nicht zusammenziehend. Sie löst sich schwierig in Wasser, bei 20° nur in 4000 Theilen, selbst bei 100° nur in 1060 Theilen; die Lösung ist farblos. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, die Lösungen reagiren schwach sauer, und sind, warm concentrirt, gelblich. Die gelöste Morinsäure fällt nicht die Leimlösung, färbt aber die thierische Haut gelb.

In Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure löst sich die Morinsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Sättigen mit reinem oder kohlen-saurem Kali gelb wird.

Die reine Morinsäure absorhirt für sich den Sauerstoff nicht; an der Luft färbt sie sich aber gelb durch Einwirkung des atmosphärischen Ammoniaks; in Berührung mit starken Basen oxydirt sie sich schnell, wobei sich die Lösung braun und zuletzt schwarz färbt, aus welcher Lösung Säuren einen braunen, humusartigen Körper fällen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure bildet die Morinsäure eine Nitrosäure, welche sich wie Oxypikrinsäure verhält, mit Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul farblose Lösungen giebt, und mit Kali ein beim Erhitzen heftig detonirendes Salz bildet; Will und Böttger haben auch schon Oxypikrinsäure durch Behandeln von Gelbholzextract mit Salpetersäure dargestellt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morin mit dunkelgelb-brauner Farbe, wobei sich ein Geruch nach Castoreum zeigt; Wasser fällt, wie es scheint, unveränderte Morinsäure. Mit Schwefelsäure erwärmt, wird das Morin unter Entwicklung von schwefliger Säure und Phenylxydhydrat zerlegt.

Wird schwefligsaures oder essigsaures Kupferoxyd mit einer Lösung von Morinsäure, bei Zusatz von wenig Kali, zum Sieden erhitzt, so scheidet sich Kupferoxydul aus.

Aus salpetersaurem Silberoxyd wird dadurch nach Zusatz von Ammoniak sogleich metallisches Silber abgeschieden.

In der Hitze wird die Morinsäure zersetzt, bei 180° entweicht nur etwas Wasser; vorsichtig auf 250° erhitzt, zeigt sie sich noch wenig verändert; bei 300° wird sie aber schwarz, es geht Kohlensäure und Phenylxydhydrat (Spirol) fort, zugleich destillirt ein gelbes Oel über, aus welchem in der Vorlage krystallinische Körner sich absetzen, die in Wasser leicht löslich sind (wahrscheinlich Brenzmoringersäure). Fe.

Morinsaure Salze. Die Morinsäure ist eine schwache Säure, bis jetzt sind nur wenige Verbindungen derselben dargestellt. Verbindungen von Morinsäure mit den Alkalien sind nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Die reinen wie die kohlen-sauren Alkalien lösen die Morinsäure mit tief gelber Farbe; diese Lösung wird an der Luft schnell braun und schwarz durch Oxydation der Morinsäure. Die gelbe, nicht oxydirte Lösung der morinsäuren Alkalien entfärbt sich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure oder Oxalsäure. Selbst gelöster kohlen-saurer Kalk färbt die Morinsäure stark gelb. Die farblose Lösung der Morinsäure

oder ein damit getränktes Papier ist daher ein sehr empfindliches Reagens auf reine und kohlen saure Alkalien, besonders auf Ammoniak; man kann dadurch die Gegenwart von doppelt-kohlen saurem Kalk im Brunnenwasser erkennen.

Die Morinsäure fällt eine Lösung von Alaun bei Zusatz von Ammoniak gelb; in alkoholischer Lösung giebt sie mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, dessen Bleigehalt aber nicht constant ist; Eisenchlorid schlägt aus der wässerigen Lösung der Morinsäure eine granatrote Verbindung nieder, die bei Gegenwart von Moringersäure sogleich eine schwärzlichgrüne Färbung zeigt, wodurch eine geringe Menge beigemengter Moringersäure leicht entdeckt wird. Schwefelsaures Eisenoxydul giebt mit Morinsäure einen olivengrünen, Zinnchlorür einen citronengelben Niederschlag.

Morinsaurer Baryt: $3(\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_8) + \text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_8 + 2\text{HO}$. Die Morinsäure wird mit frisch gefälltem kohlen sauren Baryt gekocht, und die Lösung abgedampft, wobei der morinsaurer Baryt sich als röthlich braunes Pulver abscheidet.

Morinsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_8 + \text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_8 + 2\text{HO}$. Diese Verbindung scheidet sich aus der Abkochung von Gelbholz krystallinisch ab; sie verliert, bis 100° erhitzt, 2 Aeq. Wasser.

Weitere Untersuchungen müssen namentlich auch über die Zusammensetzung dieser Verbindungen entscheiden. Fe.

Moroxit. Ein besonders bei Arendal (Norwegen) vorkommender, grünlich blauer bis bläulich grüner Apatit. Th. S.

Moroxylsäure, syn. mit Maulbeerholzsäure.

Morphetin s. Morphin.

Morphin, *Morphium*, *morphine*. — Organische Salzbase, 1805 von Sertürner im Opium entdeckt, dessen wichtigsten Bestandtheil sie ausmacht.

Formel: $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ bei 100° (Laurent); krystallisirt: $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{NO}_6 + 2\text{HO}$. Zeichen: M.

Das Morphin war als »*Magisterium Opii*« schon im 17. Jahrhundert im unreinen Zustande bekannt; Decroisne beschrieb es 1803 als Opiumsals, ohne seine basische Natur zu erkennen; Seguin bezeichnete es 1804 als eine neue »*matière végeto-animale toute particulière*,« aber ebenfalls ohne Hervorhebung seiner basischen Eigenschaften, welche erst 1817 von Sertürner nachgewiesen wurden. Er fällt das Morphin aus dem wässerigen oder essigsäuren Auszug des Opiums mittelst Ammoniak und reinigte es mit Alkohol, ein Verfahren, welches im Wesentlichen den jetzt befolgten Methoden noch zu Grunde liegt. Die wichtigsten dieser Methoden sind folgende:

1. Methode von Merck¹⁾. — Man erschöpft zerkleinertes Opium wiederholt mit kaltem Wasser, verdampft sämtliche Auszüge in gelinder Wärme zum Syrup und vermischt diesen, noch warm, mit einem Ueberschuss von gepulvertem kohlen sauren Natron, so lange sich

¹⁾ Geiger's Pharm. Aufl. V. 1858.

noch Ammoniak entwickelt; nach 24 Stunden wird der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich dieses nicht mehr stark färbt, sodann nach dem Trocknen mit kaltem Weingeist von 0,85 specif. Gew.; der nochmals getrocknete Niederschlag wird nun in der Kälte mit verdünnter Essigsäure behandelt, unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses der letzteren und aus der durch Thierkohle entfärbten Auflösung das Morphin mittelst Ammoniak gefällt; durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man es vollkommen rein.

2. Methode von Gregory (Robertson, Robiquet, VI. Auflage der preussischen Pharmacopoe). — Man macerirt Opium mit bis auf 38° C. erwärmtem Wasser, bis zur Erschöpfung, verdampft die Auszüge unter Zusatz von so viel gepulvertem Marmor, dass alle Säure neutralisirt ist, bis zur Syrupdicke, fügt einen Ueberschuss von eisenfreiem Chlorcalcium zu, kocht einige Minuten und verdünnt mit einer geeigneten Menge Wasser, wobei sich viel harzartige Materie abscheidet, die man durch Filtriren trennt. Die klare Flüssigkeit wird nun von Neuem unter Zusatz von etwas Marmor verdampft, vom abgesetzten meconsauren Kalk befreit, und zur Syrupsconsistenz gebracht, wo die ganze Masse nach einigen Tagen zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Man presst die Krystalle scharf aus, um die schwarze Mutterlauge abzusondern, löst sie in lauwarmem Wasser, filtrirt und verdampft, unter Zusatz von etwas Chlorcalcium wieder zur Krystallisation, wo alles salzsaure Morphin anschießt. Das ausgepresste Salz wird nochmals in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, um die färbenden Materien in Lösung zu halten, und zur Krystallisation verdunstet. Zur völligen Reinigung löst man die scharf ausgepressten Krystalle wiederholt in kochendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle. Aus der Auflösung wird das Morphin durch Ammoniak gefällt. — Die von der neuesten preussischen Pharmacopoe vorgeschriebene Methode ist im Wesentlichen die von Gregory: Sie lässt zwei Pfund zerschnittenes Opium zuerst mit der dreifachen, dann noch zwei bis dreimal mit der doppelten Gewichtsmenge kalten Wassers erschöpfen und alle erhaltenen Flüssigkeiten bei 65° — 75° C. im Dampfbade, unter Zusatz von drei Unzen gepulvertem Marmor zur Extractdicke verdampfen. Die erkaltete Masse wird in sechs Pfund Wasser gelöst, filtrirt, auf anderthalb Pfund verdampft und der noch warmen Flüssigkeit eine Auflösung von anderthalb Unzen Chlorcalcium in drei Unzen Wasser nebst zwei Drachmen Salzsäure zugefügt. Nach 14tägigem Stehen presst man die krystallinische Masse stark zwischen Leinen, und wiederholt dies mehrmals unter Anrühren mit wenig Wasser. Das ausgepresste Salz wird in heissem Wasser gelöst, das Filtrat zur Krystallisation gebracht und die gepressten Krystalle, unter Zusatz von drei Unzen reiner Knochenkohle, in drei Pfund höchst rectificirtem Weingeist gelöst. Aus dem entfärbten Filtrat fällt man das Morphin durch Ammoniak in geringem Ueberschuss.

3. Methode von Wittstock (frühere Auflagen der preussischen Pharmacopoe). — Man erschöpft Opium mit einem Gemisch von 32 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure, versetzt die Auszüge mit dem vierfachen Gewicht (des Opiums) an Kochsalz und vermischt die abgelagerte und klar abgessene Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird, nach dem Trocknen, in heissem Weingeist gelöst, letzterer von dem Filtrat abdestillirt, und das auskrystallisirte, mit etwas kaltem Weingeist gewaschene

Morphin aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das gereinigte salzsaure Salz zerlegt man in seiner heißen, wässrigen Lösung mit Ammoniak.

4. Methode von Thibouméry und Mohr. — Sie beruht auf der Löslichkeit des Morphins in überschüssigem Kalk und seiner Fällbarkeit durch Salmiak. Man erschöpft das Opium durch dreimaliges Kochen mit 3 Thln. Wasser, presst stark aus, verdampft sämtliche Flüssigkeiten und gießt sie allmähig in kochende Kalkmilch (auf 4 Thle. Opium 1 Thl. gebrannter Kalk und 6 — 8 Thle. Wasser). Nach kurzem Kochen colirt man durch Leinwand, presst aus und behandelt den Kalkkuchen noch zweimal mit heißem Wasser. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden nun bei gelindem Feuer eingedampft, bis sie etwa noch das Doppelte vom angewandten Opium betragen, nach dem Filtriren zum Kochen erhitzt und mit einer hinreichenden Menge Salmiak versetzt, wo sich ein gelber Niederschlag von (narcotinfreiem) Morphin abscheidet, der beim Erkalten zunimmt und in krystallinisch körnigen Massen sich vereinigt. Das ausgewaschene Morphin wird in Salzsäure gelöst, krystallisirt, ausgepresst, mit Kohle entfärbt und nochmals krystallisirt. — Nach Wittstein werden 20 Thle. Smyrnaer Opium dreimal mit je 60 Thln. Wasser eine halbe Stunde lang, oder bis zum Zergehen der Opiumscheiben gekocht, colirt und ausgepresst. Die vereinigten Auszüge werden auf die Hälfte verdunstet und in eine aus 40 Thln. Wasser und 5 Thln. Kalkhydrat bereitete kochende Kalkmilch gegossen, damit $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, colirt und gepresst. Der Rest wird noch zweimal mit je 50 Thln. Wasser ausgewaschen, sämtliche kalkhaltige Flüssigkeiten auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und nun der heißen Flüssigkeit 2 Thle. Salmiak zugesetzt. Nach Stägigem Stehen verdampft man die überstehende Lauge zur Hälfte und lässt wieder 8 Tage stehen. Beide gesammelte Niederschläge werden mit kaltem Wasser abgewaschen, in verdünnter heißer Salzsäure gelöst und zur Krystallisation verdampft. Das salzsaure Morphin reinigt man durch Auspressen und Behandlung mit Thierkohle.

Gutes Smyrnaer Opium enthält 10 — 15 Proc. Morphin; über die Prüfung des Opiums auf den Gehalt an dieser Base s. d. Art. Opium.

Das Morphin krystallisirt aus seiner weingeistigen Auflösung in weißen, glänzenden, durchsichtigen, rechteckigen Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft, oder mit 2 Flächen zugeschärft sind; bisweilen schieft es auch in Octaedern an. Morphinsalze zeigen, mit Ammoniak versetzt, unter dem Mikroskop rhomboëdrische Krystalle (Anderson). Es ist luftbeständig, geruchlos und von anhaltendem, stark bitterem Geschmack. Beim Erwärmen wird das krystallisirte Morphin trüb und undurchsichtig, in höherer Temperatur schmilzt es, unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, zersetzt sich sodann und verbrennt an der Luft wie ein Harz mit heller Flamme.

Das Morphin ist kaum in kaltem und nur wenig in heißem Wasser auflöslich; von ersterem bedarf es etwa 1000, von letzterem 500 Thle.; dagegen löst es sich schon in 40 Thln. kaltem und in 24 — 30 Thln. heißem, wasserfreiem Alkohol, in 13 Thln. heißem Alkohol von 0,82 specif. Gew. und in 20 Thln. kaltem von derselben Stärke (Duflos). Im Aether ist es unauflöslich. Fette und flüchtige Oele, sowie geschmolzener Kampfer nehmen es leicht auf. In Kali, Natron, Ammoniak und selbst in Kalk-

wasser ist das Morphin auflöslich; 1 Thl. Morphin bedarf 117 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0,97 specif. Gew. (Duflos). — Auf den thierischen Organismus wirkt das Morphin als energisches Gift.

Verwandlungen des Morphins. 1. Durch Alkalien. — Nach Versuchen von Wertheim¹⁾ liefert das Morphin, mit überschüssigem Kalihydrat auf 200° erhitzt, ein Destillat, worin Methylamin, C_2H_5N , enthalten ist.

2. Durch Schwefelsäure. — Sulfomorphid. — Verdampft man, nach Arppe²⁾, schwefelsaures Morphin mit wenig verdünnter Schwefelsäure zur Trockne, erhitzt nun auf 150° bis 160° und kocht die braune Masse mit Wasser, so scheidet sich aus dem heissen Filtrat ein weisser Körper in amorphen, käsigen Flocken ab. An der Luft wird derselbe nach und nach grünlich, in Wasser ist er nur wenig löslich, in Aether und Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung wird beim Kochen smaragdgrün. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure ist er leicht und ohne Veränderung löslich; concentrirte Säuren und Alkalien zersetzen denselben unter Abscheidung brauner Producte. Kali oder Ammoniak erzeugen in der sauren Auflösung reichliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak lösliche Niederschläge, die an der Luft in kurzer Zeit dunkelgrün werden. Aus der salzauren Auflösung wird durch Barytsalze nur ein Theil der Schwefelsäure gefällt, der andere erst nach der Zersetzung durch Chlor. Morphin lässt sich nicht wieder daraus abscheiden. Arppe stellte nach seiner Analyse für diesen Körper die Formel $4(C_{35}H_{20}NO_6) + 5SO_3$ auf; Laurent und Gerhardt³⁾ betrachten ihn, wohl richtiger, als neutrales schwefelsaures Morphin minus 2 Aeq. Wasser = $C_{34}H_{18}NO_5 \cdot SO_3$, also als der Reihe der Amide und Anilide angehörig, woher der von ihnen vorgeschlagene Name »Sulfomorphid.«

3. Durch Bleisuperoxyd. — Morphetin. — Kocht man, nach E. Marchand⁴⁾, schwefelsaures Morphin mit Bleisuperoxyd, unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, bis das Filtrat nicht mehr durch Ammoniak oder Kali gefällt wird, und verdampft dann die — mittelst kohlensaurem Bleioxyd von der Schwefelsäure und mittelst Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreite — Flüssigkeit zur Trockne, so erhält man ein braunes, amorphes, schwach bitteres Zersetzungsproduct, welches von E. Marchand Morphetin genannt worden ist. Es löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, in starkem Alkohol nur wenig; die wässrige Lösung röthet Lackmus, fällt Bleiessig nicht und wird durch Alkalien dunkler, durch Säuren blasser gelb. Bei anhaltender Behandlung mit Bleisuperoxyd geht das Morphetin in einen gelben, zerfließlichen sauren Körper über.

4. Durch Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure erzeugt mit Morphin eine zuerst orangerothe, später in Gelb übergehende Färbung, ähnlich wie bei Brucin. Nach der Angabe von Anderson⁵⁾ entsteht hierbei aus dem Morphin, wie auch aus mehreren andern orga-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, S. 310.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 96.

³⁾ Annal. de Chem. et de Phy. [3] T. 24, p. 112 und Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 68, S. 358.

⁴⁾ Berzel. Jahresber. Bd. 25, S. 508.

⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 75, S. 80.

nischen Basen (Codein, Narcotin, Strychnin) ein saurer, gelber Körper, der, mit Kali gekocht, in flüchtige organische Basen von noch nicht ermittelter Constitution übergeht.

5. Durch Chlor und Jod. — Behandelt man in Wasser vertheiltes Morphin mit Chlor, so färbt es sich zuerst orange, dann hellroth und löst sich hierauf völlig auf; bei erneutem Einleiten von Chlor wird die Färbung wieder gelb, während sich eine flockige, in Weingeist theilweise lösliche Verbindung ausscheidet. — Reibt man Jod mit Morphin zusammen, so entsteht eine braunrothe, in Wasser und Weingeist lösliche Masse, welche neben jodwasserstoffsauerm Morphin eine braune Verbindung von unbekannter Zusammensetzung enthält. — Eisenchlorid erzeugt mit Morphin eine blaue, leicht vergängliche Färbung. Wl.

Morphinsalze. — Die Auflösungen des Morphins reagieren stark alkalisch; Säuren neutralisiren die Base vollständig und bilden damit farblose, häufig schön und regelmäsig krystallisirbare Salze, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig oder gar nicht löslich sind. Ihr Geschmack ist bitter und ekeleregend; in kleineren Dosen wirken sie narkotisch, in grösseren selbst tödlich. Nach Versuchen von Flandin können die für den Menschen so giftigen Morphinsalze mehreren Thieren — wie Hunden, Katzen, Vögeln, Kaninchen und Affen — in beträchtlichen Dosen ohne Gefahr gegeben werden. Aus dem Harn eines Affen, der im Lauf eines Monats mehr als 30 Grm. Morphin genommen hatte, erhielt Flandin 0,100 Grm. dieser Base wieder. — Aetzendes Kali und Ammoniak erzeugen in den Auflösungen der Morphinsalze einen weissen, pulverigen oder körnig krystallinischen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Kali leicht, in Ammoniak aber nur wenig löst (s. oben). Beim Stehen an der Luft setzen diese Auflösungen das Morphin in dem Verhältniss ab, als die Alkalien Kohlensäure anziehen; auch Kalkhydrat geht mit dem Morphin eine lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindung ein. Neutrale und doppelt kohlensaure Alkalien geben in Morphinsalzen eine weisse, krystallinische Fällung; bei Gegenwart von Weinsäure entsteht jedoch, nach Oppermann, durch doppelt kohlensaures Natron kein Niederschlag. Goldchlorid erzeugt einen schmutzigbraunen, unter Abscheidung von metallischem Gold sehr bald grün werdenden Niederschlag; Jodtinctur bewirkt eine kermesbraune Fällung; Jodsäure mit freiem oder gebundenem Morphin, selbst in verdünnten Auflösungen, unter Freiwerden von Jod, eine gelbe, orangerothe oder rothbraune Färbung. Eine verdünnte Auflösung eines Morphinsalzes wird durch Chlor orange-gelb; Ammoniak macht die Farbe intensiver, Säurezusatz etwas schwächer (André). Salpetersäure bewirkt eine gelbe, beim Erwärmen orangerothe Färbung, auf Zusatz von Zinnchlorür schmutzig gelb werdend. Frisch bereitete Gallustinctur erzeugt in concentrirten Auflösungen von Morphinsalzen einen käsigen Niederschlag. Eine alkoholische Auflösung von Morphin giebt mit Pikrinsäure keine Fällung (G. Kemp.). Eisenchlorid erzeugt mit Morphin oder Morphinsalzen eine schön blaue Färbung, welche auf Zusatz einer freien Säure verschwindet. — Die untersuchten Salze des Morphins sind folgende:

Chlorsaures Morphin krystallisirt in langen dünnen Prismen, die sich beim Erhitzen leicht zersetzen.

Cyanursaures Morphin bildet farblose, schmale, $\frac{1}{2}$ Zoll lange, concentrisch gruppirte Prismen, welche sich beim Umkrystallisiren in eine weiße, amorphe Masse zersetzen. Es enthält stets Krystalle von freier Cyanursäure (Elderhorst¹⁾).

Essigsäures Morphin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der sauren (am besten weingeistigen und mit Aether geschichteten) Lösung in zarten, büschelförmig vereinten Prismen. Beim raschen Verdampfen bleibt es als ein weißliches Pulver oder als farbloser Firnis zurück. Dieses Präparat ist das von der preussischen Pharmacopoe vorgeschriebene officinelle Morphinsalz.

Ferrocyanwasserstoffsäures Morphin. Weingeistige Auflösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und Morphin liefern beim Stehen leicht zersetzbare Nadeln dieses Salzes. Ferridcyanwasserstoffsäures Morphin entsteht als gelber, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen wässriger Auflösungen von Ferrocyankalium mit salzsaurem Morphin. Ist ebenfalls sehr leicht zersetzbar (Dollfus).

Fluorwasserstoffsäures Morphin krystallisirt, nach Elderhorst, in farblosen, zolllangen, vierseitigen Prismen, welche in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich sind.

Harnsaures Morphin. — Erhitzt man Harnsäure mit Morphin zum Sieden und filtrirt heiß, so krystallisirt dieses Salz in kurzen, bräunlichen, concentrisch gruppirten Prismen, die sich nicht unzersetzt umkrystallisiren lassen (Elderhorst).

Hippursaures Morphin scheint nicht krystallisirbar zu seyn. Eine Auflösung von Morphin in Hippursäure erstarrt beim Eintrocknen zu einer festen, amorphen, durchsichtigen Masse (Elderhorst).

Jodwasserstoffsäures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 \cdot HI + 3HO$ (?). Eine Auflösung von 120 Thln. essigsäurem Morphin giebt, mit 60 Thln. Jodkalium versetzt, dem schwefelsauren Chinin ähnliche, glänzende, vierseitige Säulchen von jodwasserstoffsäurem Morphin. Die obige Formel verlangt 28,8 Proc. Jod, Winkler fand 28,6 Proc.

Meconsaures Morphin ist wahrscheinlich im Opium enthalten. Es ist unkrystallisirbar, leicht in Wasser und in Weingeist löslich und in England als Arzneimittel gebräuchlich.

Morphin-Quecksilberchlorid, $C_{34}H_{19}NO_6 \cdot HCl \cdot 4HgCl$. — Die wässrige Auflösung von salzsaurem Morphin giebt mit einer wässrigen Auflösung von Quecksilberchlorid im Ueberschuss einen reichlichen, weißen, krystallinischen Niederschlag; aus dem Filtrat setzen sich beim Stehen Krystallbüschel derselben Verbindung ab. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist und Aether sehr schwer löslich; aus ihrer Auflösung in kalter concentrirter Salzsäure scheidet sie sich beim Verdunsten über Aetzkalk in großen, farblosen Krystallen mit glasglänzenden Flächen wieder aus (Hinterberger²⁾).

Morphin-Platinchlorid, $C_{34}H_{19}NO_6 \cdot HCl + PtCl_2$ (Liebig). Eine Auflösung von salzsaurem Morphin giebt mit Platinchlorid einen käseähnlichen, gelben Niederschlag, der in warmem Wasser weich und harzig wird; er ist in Wasser nicht unbedeutend löslich, und kann

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 77.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 207.

durch gelindes Verdampfen dieser Auflösung in Krystallen erhalten werden.

Phosphorsaures Morphin krystallisirt in ansehnlichen, schiefen rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen oder, bei überschüssiger Säure, in prächtigen Bündeln; verwittert an der Luft. — Phosphorsaures Natron erzeugt in Morphinsalzen einen krystallinischen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Morphin bildet sternförmig vereinigte, in $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Salzsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HCl + 6HO$. — Krystallisirt in feinen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen, die in der Wärme ihren ganzen Wassergehalt (14 Proc.) verlieren. Sie sind in 16 — 20 Thln. kaltem, in ihrem gleichen Gewicht heissem Wasser und noch leichter in Weingeist löslich.

Schwefelblausaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HCyS_2$. — Wasserhelle, glänzende Nadeln, die bei 100° schmelzen (Dollfus).

Schwefelsaures Morphin. a. Neutrales: $C_{34}H_{19}NO_6.HO.SO_3 + 5HO$ (Liebig, Regnault). Krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln oder Prismen. Die Krystalle enthalten 6 Aeq. Wasser, von welchen 5 Aeq. bei 120° weggehen; an der Luft nimmt das Salz dieses Wasser begierig wieder auf (Liebig). Es löst sich in 2 Thln. Wasser. — b. Saures: Durch Uebersättigen des neutralen Salzes mit Schwefelsäure erhält man ein saures Salz von nicht ermittelter Zusammensetzung.

Ueberchlorsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HO.ClO_7 + 4HO$. — Durch Sättigen von Morphin mit wässriger Ueberchlorsäure erhält man, nach Bödeker jun.¹⁾, seideglänzende, büschelförmig verwachsene Krystallnadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, bei 150° schmelzen und dabei 8,39 Proc. Wasser verlieren. Explodirt beim Erhitzen.

Weinsaures Morphin. a. Neutrales: $2C_{34}H_{19}NO_6.2HO.C_8H_4O_{10} + 6aq$. Vermischt man eine Lösung von saurem weinsauren Kali mit Morphin, bis sie neutral reagirt, so erhält man anfangs Krystalle des sauren Kalisalzes, dann warzenförmige Krystallgruppen von neutralem weinsauren Morphin und zuletzt neutrales weinsaures Kali. Durch Digestion von Morphin und Weinsäure und gelindes Verdampfen der Lösung erhält man das neutrale Morphinsalz ebenfalls. — Das Salz verwittert bei etwa 20° und verliert erst bei 130° seinen ganzen Gehalt an Krystallwasser = 6,8 Proc. Es ist löslich in Wasser und Alkohol; seine wässrige Lösung wird weder von ätzenden noch von kohlensauren Alkalien gefällt; Chlorcalcium erzeugt erst auf Zusatz von Kali (nicht von Ammoniak) einen Niederschlag. Auf 130° — 140° erhitzt, zeigt das Salz elektrische Polarität. — b. Saures: $C_{34}H_{19}NO_6.2HO.C_8H_4O_{10}$. Entsteht durch Vermischen von 1 Aeq. des neutralen Salzes mit 1 Aeq. Weinsäure und langsames Verdunsten. Krystallisirt in langen, büschelförmig neben einander stehenden, platten, rechteckigen Prismen. Das lufttrockene Salz enthält noch 1 Aeq. (1,99 Proc.) Wasser, welches unter 140° entweicht (Arppe). Wl.

Mosaisches Gold ist ein in England patentirtes Messing

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 63.

genannt worden, welches auf 100 Thle. Kupfer 52—55 Thle. Zink enthalten soll, sich demnach von vielen gewöhnlichen Messingsorten gar nicht unterscheidet.

V.

Mosandrit. Nach A. Erdmann enthält dieses nach Mosander benannte Mineral Kieselsäure, Titansäure, Ceroxydul, Lanthanoxyd, nebst geringeren Mengen von Manganoxyd, Kalkerde, Talkerde, Kali und Wasser. Es findet sich in strahligen Massen und undeutlich ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen mit Leucophan, Titaneisen, Flussspath, Aegirin u. s. w. in Syenit eingewachsen, welcher eine kleine Felsinsel, (Lammanskjæret) am Ausgange des Langesundfjord bei Brevig in Norwegen bildet. Von dunkel rotbrauner Farbe; glas- bis fettglänzend. Meist mehr oder weniger verwittert und dadurch weniger kenntlich.

Th. S.

Moschus oder Bisam ist ein eigenthümliches thierisches Secret, welches als Arzneimittel bedeutenden Ruf hat. Es sammelt sich bei einem rehartigen Thiere, dem Moschusthiere (*Moschus moschiferus*, Ordnung der Wiederkäuern), welches die Gebirge von China, Tibet, und Tunkin bewohnt, in einem besondern Beutel, der bei dem Männchen, nicht bei dem Weibchen, in der Nähe der Geschlechtstheile und etwa 5 Zoll vom Nabel entfernt liegt. Dieser Beutel besteht aus mehreren Häuten, die nach außen mit der von Haaren bedeckten Bauchhaut überzogen sind, und hat zwei Oeffnungen, von denen die eine, etwa in der Mitte liegende, die Harnröhrenscheide ist, die andere aber erst beim Aufweichen des Beutels in Wasser sichtbar wird. Zwischen den Häuten liegen Drüsen, von denen der Moschus secernirt wird. Dieser bildet im frischen Zustande eine fast salbenartige, weiche, röthlichbraune Masse von eigenthümlich durchdringendem, sehr lange anhaltendem Geruche und bitterem, widrig gewürzhaftem, schwach salzigem Geschmacke. Durch Austrocknen wird er nach und nach dunkler, zuletzt schwarzbraun und erscheint nun in mehr oder minder regelmässigen, runden Körnern, von der Grösse eines Nadelknopfs bis zu der einer Erbse, welche zuweilen noch einigen Zusammenhang haben, sich leicht zerreiben lassen und auf Papier einen braunen, wenig zusammenhängenden Strich geben. Mitunter bemerkt man auf dieser braunen Masse weifliche Punkte, welche von auskrystallisirten Salzen herzurühren scheinen.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten von Moschus:

1) **Tunguinischer Moschus**, mit dem der tibetanische und orientalische identisch ist. Er kommt aus China über Ostindien größtentheils nach England. Die Beutel sind schwach plattgedrückt, mehr oder weniger kreisrund, selten birnförmig, ein bis anderthalb Zoll lang und breit, einen halben bis anderthalb Zoll hoch. Auf der Außenseite derselben befindet sich an der Peripherie ein Ueberzug von schmutzig gelben, steifen Haaren, nach dem Mittelpunkte zu sind die Haare dunkler gefärbt, concentrisch gelagert und bilden über der größeren Oeffnung des Beutels eine Art Schopf. Die von der Bauchseite des Thiers abgelöste Fläche ist dunkelbraun, gewöhnlich mit rothen, chinesischen Lettern bedruckt. Der darin enthaltene Moschus löst sich zu drei Vierteln in Wasser auf und die Lösung wird durch Sublimat nicht gefällt.

Die bengalischen Bisambeutel sind größer und mit helleren Haaren dichter besetzt, der darin enthaltene Moschus scheint aber mit dem tun-

guinischen übereinzustimmen. Eben so der aus den bucharischen Beuteln entnommene Bisam. Diese sind etwa wallnussgrofs, und nur sparsam mit gelbröthlichbraunen, kürzern und weichern Haaren besetzt. Martius ist der Meinung, dass sie von dem altaischen Moschusthiere abstammen.

2) Cabardinischer Moschus, auch russischer und sibirischer genannt. Er kommt aus der Mongoley nach Russland und wird besonders von Petersburg aus weiter in den Handel gebracht. Die Beutel sind oval, plattgedrückt, zuweilen unregelmäfsig eckig eingeschrumpft. Ihre Gröfse ist variabel. Die die Unterseite bedeckenden Haare sind sehr lang und dick, weifs oder grauweifs, an der Spitze weicher und stehen ab. Die Harnröhrenmündung liegt mehr nach vorn, als im Mittelpunkte des Beutels und ist von einem Büschel braunrother Haare überdeckt. Die Haut des Beutels ist schmutziggelb wie Rindsblase. Der darin enthaltene Moschus bildet häufig einen lose zusammenhängenden Klumpen. Sein Geruch ist schwach und erinnert an Pferdeschweifs, der Geschmack weniger stark als beim tunguinischen. Er löst sich etwa nur zur Hälfte in Wasser und diese Lösung wird durch Sublimat stark gefällt.

Schindler ist der Meinung, dass diese beiden Arten von Moschus nicht von demselben Thiere kommen, Göbel hingegen schließt aus gewissen Handelsnachrichten, dass der tunguinische Moschus nichts Anderes sey als cabardinischer, der aber im Innern von China einer gewissen Procedur unterworfen gewesen sey, über welche man bisher nichts habe erfahren können. Als Arzneimittel wird der tunguinische Moschus vorgezogen.

Seines hohen Preises wegen ist der Moschus mancherlei Verfälschungen unterworfen. Man hat nicht selten zwischen den Häuten der Beutel Bleistückchen, Leder, Kautschuck u. dergl. und in der Masse des Bisams selbst trockenes Blut, Galle, Storax, Asphalt, Zinnober und Quecksilberoxyd gefunden. Auch sind ganz nachgemachte Moschusbeutel vorgekommen. Die von Batavia sind offenbar ein solches Artefact. Sie bestehen aus einem runden, häutigen Körper, auf der einen Seite überzogen mit einem Stückchen Haut von einem der dort lebenden Moschusthiere, welche jedoch keinen Moschusbeutel haben und gefüllt mit einer braunen, widrig riechenden, adstringirenden Pflanzensubstanz.

Beim Ankauf von Moschusbeuteln hat man darauf zu sehen, dass sich nirgends Näthe oder Verletzungen an denselben wahrnehmen lassen und dass die beiden Oeffnungen vorhanden sind. Der darin enthaltene Moschus muss den eigenthümlich starken Geruch haben und sich zu drei Vierteln in Wasser auflösen. Diese Auflösung darf durch Sublimat nicht gefällt werden, dagegen muss darin durch Säuren ein Niederschlag entstehen, ebenso durch Bleizucker und Gallusinfusion.

Der Moschus ist von mehreren Chemikern untersucht. Geiger und Reimann haben folgende Resultate erhalten:

Beim Austrocknen des Moschus entweicht Wasser, dessen Menge von 15—47 Proc. variirt. Dieses Wasser enthält ungefähr $\frac{1}{3}$ Proc. Ammoniak und eine unwägbare Menge Riechstoff. Dasjenige, was den starken Geruch des Moschus bedingt, scheint sich durch eine fortwährende Zersetzung der Moschussubstanz zu erzeugen und dann abzdunsten. Wird Moschus über Schwefelsäure getrocknet, so verliert er seinen Geruch, aber wenn man ihn nachher mit Wasser befeuchtet, so

stellt sich derselbe wieder ein. Geiger und Reimann trockneten und weichten Moschus 30mal hinter einander mit Wasser auf und der Geruch trat immer wieder hervor. Möglich ist es, dass derselbe durch das Ammoniak verstärkt wird und dass dieses gleichsam der Träger desselben ist.

Wird Moschus mit Aether behandelt, so bleibt nach dem Verdunsten desselben ein Rückstand, welcher zweierlei Fett und eine harzartige Substanz enthält. Zur Trennung desselben kocht man den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, bei dessen Erkalten ein talgartiges Fett niederfällt. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf eingetrocknet und das Zurückbleibende mit kaltem Spiritus von 60 Proc. behandelt, welcher das Harz aufnimmt und ein krystallinisches Fett zurücklässt, das G. und R. für Gallenfett halten.

Das Harz erhält man durch Verdunsten der spirituösen Flüssigkeit und Vermischen mit Wasser. Eine grössere Menge desselben wird gewonnen, wenn man den mit Aether extrahirten Moschus mit wasserfreiem Alkohol auskocht und den nach Verdunstung desselben bleibenden Rückstand mit kaltem Alkohol von 78 Proc. behandelt. Es bleibt dabei etwas Fett zurück. Aus der mit Wasser vermischten alkalischen Lösung setzt sich beim Destilliren des Alkohols das Harz ab, welches, um es von einem geringen Gehalte an Fett zu befreien, nochmals in Weingeist von 60 Proc. aufgelöst wird. Nach dem Verdunsten des Weingeistes ist es gelbbraun, etwas weich und klebrig, riecht nach Moschus und schmeckt bitter. Von Kalilauge wird es selbst durch Kochen nur wenig aufgelöst. Dabei entwickelt sich Ammoniak. Aus der Auflösung wird es durch Säuren unverändert abgeschieden. Wasser, mit dem Harze digerirt, nimmt einen bitteren Geschmack davon an, dagegen wird das Harz seinerseits durch Aufnahme von Wasser noch weicher und klebriger.

Wird die Flüssigkeit, woraus sich das Harz beim Abdestilliren des Alkohols abgesetzt hat, filtrirt und verdunstet, so bleibt ein gelbes, saures Extract zurück, welches schwach nach Moschus riecht und salzig bitter schmeckt. Es enthält Ammoniak und Kalksalze. Die Auflösung desselben wird durch salpetersaures Silberoxyd, Bleizucker, Sublimat und Galusaufguss gefällt. Beim Verbrennen entwickelt es einen ammoniakalischen Geruch und lässt ein wenig Asche zurück, die sich in Wasser gänzlich auflöst und nicht alkalisch reagirt. G. und R. erhielten aus dem Extracte eine nicht flüssige Säure, wahrscheinlich Milchsäure, von der sie annahmen, dass sie zum Theil frei, zum Theil an Ammoniak gebunden, darin enthalten sey; ferner Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium und eine extractartige thierische Materie. Hiernach scheint dies Extract identisch zu seyn mit dem Alkoholextract des Fleisches.

Trocknet man den mit Alkohol behandelten Moschus, und zieht ihn darauf mit kaltem Wasser aus, so färbt sich dieses rothbraun und hinterlässt nach dem Verdunsten eine Masse, die an Alkohol noch etwas Alkoholextract abgiebt. Das in Alkohol Unlösliche ist pulverförmig, braun, ohne Geruch, schmeckt fade salzig und verändert sich nicht an der Luft. Beim Erhitzen bläht sich diese Substanz stark auf, verbreitet dabei einen ammoniakalisch-thierischen Geruch und hinterlässt endlich eine Asche, welche aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Kochsalz und etwas Knochenerde besteht. In Wasser ist die Substanz ganz unlöslich. Die Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch und ent-

wickelt mit Kali Ammoniak. Beim langsamen Verdunsten setzen sich Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde daraus ab. Diese Auflösung enthält der Hauptsache nach eine salzartige Verbindung von Kali und Ammoniak mit einer für sich in Wasser unlöslichen Materie, welche durch Säuren vollständig abgeschieden wird, so dass die Flüssigkeit farblos erscheint. Buchner hat diesen Niederschlag Moschussäure genannt. G. und R. vergleichen ihn mit Gummisäure, von welcher er sich jedoch durch seinen Stickstoffgehalt unterscheidet. In Ammoniak, Kali und Natron ist der Niederschlag wieder völlig auflöslich; mit Talkerde scheint er eine unlösliche Verbindung einzugehen. Die ammoniakalische Auflösung hinterlässt nach dem Verdunsten bei der Behandlung mit Wasser immer einen unlöslichen Rückstand, der aber von Ammoniak aufgenommen wird. Essigsäure schlägt daraus den huminartigen Körper nicht vollständig nieder, ein Ueberschuss der Säure löst sogar den anfangs entstandenen Niederschlag wieder auf. Schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Bleioxyd und Gallusaufguss geben mit der ammoniakalischen Auflösung Niederschläge.

Aus dem mit Wasser extrahirten Moschus zieht verdünntes Ammoniak noch etwas von derselben huminartigen Materie aus, welche durch Verlust ihrer Basis unlöslich geworden ist. Was nun zurückbleibt, ist wahrscheinlich eine Verbindung von Albumin mit derselben Substanz. Uebergießt man diesen Rückstand mit verdünnter Kalilauge, so gelatinirt er und löst sich beim Erwärmen ganz auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure ein Körper niedergeschlagen, der sich ganz so verhält, wie die oben beschriebene huminartige Materie. Das Albumin bleibt in Auflösung.

Nach Thiemann, Guibourt und Blondeau enthält der Moschus Leim. G. und R. fanden, dass, wenn Moschus mit kaltem Wasser ausgezogen und dann gekocht wird, die Flüssigkeit von den darin enthaltenen Häuten nicht soviel Leim aufnimmt, um zu gelatiniren. Indess entsteht doch mit Gallusaufguss ein Niederschlag, der etwas zusammenbackt, welches allerdings auf Leim hindeutet.

Beim Verbrennen des Moschus bleiben 5—10 Proc. kohlige Asche, welche aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und phosphorsaurem Kalk mit Spuren von Eisenoxyd und Talkerde besteht.

Fassen wir die Resultate der Analyse zusammen:

Unverseiftes Fett	1,1
Gallenfett, mit dem vorigen verunreinigt	4,0
Eigenes bitteres Harz	5,0
Alkoholextract mit Salzen und freier Milchsäure	7,5
Wasserextract: eigene Materie verbunden mit Kali und Ammoniak, in Wasser lösliche Salze	36,5
Sandiger, unlöslicher Rückstand	0,4
Wasser und Ammoniak	45,5
	<hr/>
	100,0

Guibourt und Blondeau gaben als Bestandtheile des Moschus an:

Aetherextract: Fett, Gallenfett, fette Säuren in kleiner Menge, gesättigt mit Ammoniak, Spuren von flüchtigem Oel . . .	13,000
Alkoholextract: Gallenfett, Ammoniaksalze mit fetten Säuren, flüchtiges Oel, Chlorkalium, — natrium, — ammonium, — calcium und eine unbestimmte, mit denselben Basen verbundene Säure	6,000
Wasserextract: die erwähnten Salze von Chlor, die unbestimmte, brennbare Säure, Leim, in Wasser lösliche kohlige Materie	19,000
Durch Ammoniak ausgezogen: Albumin und phosphorsaurer Kalk	12,000
Fasriges Gewebe, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, eingemengte Haare und Sand	2,750
Ammoniak, beim Trocknen verflüchtigt	0,325
Wasser	46,925
	<hr/>
	100,000.

Der cabardinische Moschus enthält nach Thiemann:

Schmierige, wachsartige Substanz	5,0
Leimartige Substanz	50,0
Weiches Wachs	5,0
Thierische Haut	36,0
Asche: kohlensaurer Kalk	2,0.

Für das Dispensiren des Moschus ist es von Wichtigkeit zu wissen, dass er durch einige Substanzen, mit denen man ihn mischt, namentlich Mutterkorn, seinen Geruch verlieren soll. Wp.

Moschus, künstlicher, s. Bernsteinöl.

Moschussäure s. Moschus. S. 402.

Moscovade ist der Name des durch Einkochen und nachherige Krystallisation gewonnenen Rohzuckers, wie er von den Colonien aus in den Handel gebracht wird. Wp.

Most. Obstmost: Aepfel-, Birnen-, Traubenmost; Cider zum Theil. Man bezeichnet im Allgemeinen als Most den frisch ausgepressten, noch nicht in Gährung übergegangenen Saft von Aepfeln, Birnen oder Trauben, und danach den Most als Aepfelmost u. s. w.; im südlichen Deutschland wird aber auch der schon in Gährung begriffene und selbst der schon vergohrne Aepfel- und Birnensaft »Most« genannt. (Ueber Traubenmost s. d. Art. Wein.)

Zur Darstellung von Aepfel- und Birnenmost werden sehr verschiedenartige Obstsorten verwendet; man benutzt theils abgefallenes oder angegangenes Obst, theils baut man eigene Obstsorten zum Zweck der Mostbereitung.

Die ganz süßen Obstsorten geben wohl einen süßen Saft, welcher jedoch nach der Gährung meist kaum haltbar ist, während herbere Obstsorten einen klaren und viel haltbareren, aber weniger zuckerreichen Saft geben; saure Aepfel liefern dagegen einen trüben, zuckerarmen und sehr leicht zersetzbaeren Most. Am zweckmäßigsten werden süßere Obstsorten, vermengt mit rauheren, herberen, verwendet. Das möglichst reife Obst wird zuerst zerkleinert und gepresst. Das Zerklei-

neren geschieht gewöhnlich sehr unvollständig durch Zerquetschen in Trögen von Holz oder Stein mittelst verticaler Läufer oder Mahlsteine. Vollständiger und gleichmäßiger geschieht dies in den Obstmahlmühlen, in welchen es zuerst durch passend angebrachte Messer zerschnitten und dann zwischen Walzen oder Steinen zerquetscht wird. Auch die zum Zerkleinern der Runkelrüben dienenden Reiben können zum Zermahlen von Obst benutzt werden.

Der Obstbrei wird dann entweder unmittelbar, oder nachdem er einige Tage gestanden hat, ausgepresst. Beim Stehenlassen des Breis wird theils das Zellgewebe aufgelockert, theils das Pectin und andere schleimige Bestandtheile verändert, und dadurch ein besseres Auspressen möglich; theils wird durch anfangende Zersetzung ein Aroma entwickelt; aber es tritt hierbei auch leicht eine Säuerung ein; daher ist dieses Stehenlassen nur bei haltreicherem Obst, besonders bei Aepfeln, anwendbar.

Der Saft wird nun in einfachen Hebel- oder in Spindelpressen ausgepresst. Man setzt hierbei dem Obstbrei wohl etwas Wasser zu, um leichter auspressen zu können, oder man unterwirft den Rückstand vom ersten Pressen, mit Wasser angemengt, einer zweiten Pressung. Man erhält durch das Auspressen von gutem Obst ohne Wasserzusatz dem Gewicht nach im Mittel 80 Procent Saft; das specifische Gewicht desselben wechselt natürlich sehr, auch wenn kein Wasser zugesetzt wird; es liegt zwischen 1,03 und 1,09¹⁾. Der Saft enthält Pectin, schleimige Theile, Pflanzenleim, flüchtige riechende Stoffe, Pflanzensäuren, Gerbstoff und Zucker. Der Gerbstoff scheint wesentlich zur Haltbarkeit des gegohrenen Saftes beizutragen. Der Zuckergehalt wechselt sehr; er geht bei einem guten Obstsaft wohl nicht leicht unter 6 Proc., steigt aber auch nicht viel über 12 Proc. Der Aepfel- und Birnensaft enthält neben Zucker viel mehr fremdartige Bestandtheile als der Traubensaft, daher der letztere bei gleichem specifischen Gewicht zuckerreicher ist, als jener. — Um den frischen Most zuckerreicher zu machen, ist es zweckmäßig, einen Theil desselben bis zur Hälfte etwa einzukochen, und dann mit dem nicht eingekochten zu vermengen. Das Erhitzen hat noch den Vortheil, dass dadurch ein Theil der fremdartigen Stoffe verändert und eine gröfsere Haltbarkeit der gegohrenen Masse bewirkt wird.

Der Most geht nach dem Auspressen schnell in die stürmische Gärung über; nachdem diese aufgehört hat, tritt eine langsame ein; gewöhnlich geht diese bei der Lagerung auf Fässern vor sich, zuweilen in verschlossenen Gefäfsen, Flaschen u. dergl., und man erhält dann moussirende Obstweine, zu deren Bereitung sich hauptsächlich manche Birnensorten (Champagnerbirnen) eignen sollen. Sobald auch die Nachgärung vorüber ist, hat der Most allen süßlichen Geschmack verloren, und zeigt einen, jedoch schwachen geistigen, dabei säuerlichen Nachgeschmack.

Der gewöhnliche Most oder Obstwein ist wenig haltbar, von haltreicherem Obst dargestellt und sorgfältig behandelt, hält er sich jedoch mehrere Jahre. — Durch Zusatz von riechenden Stoffen, Gewürzen, Zimmt, Nelken, Hollunderblüthen, oder von aromatischen Beeren (Himbeeren), so wie von färbenden Stoffen, Hollunderbeeren u. dergl.,

¹⁾ Payen's Gewerbschemie, deutsche Bearbeitung von Fehling, S. 502.

zum frisch ausgepressten Saft, ferner durch Eindicken eines Theiles des Saftes oder durch Zusatz von Zucker sucht man den Geschmack und die Farbe des Mostes zu verbessern, und ihn geistiger und haltbarer zu machen¹⁾. Fe.

Mostgas i. e. Kohlensäure.

Mucamid s. schleimsaures Aethyloxyd, unter schleimsaure Salze.

Mucilago, von *mucus* oder *μῦκος*, bedeutet so viel als Schleim. In der Pharmacie versteht man darunter dickliche, schleimige, zum Theil etwas trübe Flüssigkeiten, welche durch Auflösung oder Aufquellung von Gummi oder Pflanzenschleim in Wasser erhalten werden. Die Pharmacopöen weichen in ihren Vorschriften ab; einige lassen z. B. die *Mucilago gummi Arabici* aus 1 Thl. Gummi und 2 Thln. Wasser, andere aus 1 Thl. Gummi und 3 Thln. Wasser bereiten. Verschiedene Samen, wie der der Quitten, des Leins, des Bocksdorns, der sogenannte Flohsamen enthalten einen Schleim, welcher sich durch Einweichen in Wasser und Schütteln löst und in demselben aufquillt. 1 Thl. Quittensamen giebt auf diese Weise mit 64 Thln. Wasser einen hinreichend dicken Schleim, welcher öfters zu Augewässern gebraucht wird. Auch aus der Eibischwurzel, der Schwarzwurzel und dem Traganth wird eine *Mucilago* bereitet. Wp.

Mucin²⁾ nennt de Saussure einen eigenthümlichen, schleimigen, stickstoffhaltigen Körper, welcher nebst Pflanzenleim und Pflanzenfibrin einen Bestandtheil des Klebers (*Beccaria's* Gluten, s. Kleber) ausmacht. Er scheint noch nicht rein dargestellt zu seyn. Nach Berzelius erhält man ihn auf folgende Weise: Der Kleber wird mit kochendem Alkohol behandelt, so lange sich dieser nach dem Filtriren beim Erkalten trübt; das Pflanzenfibrin bleibt dann zurück. Die trübe Alkohollösung vermischt man mit Wasser und destillirt den Alkohol ab. Dadurch scheiden sich große, zusammenhängende Flocken ab, welche ein Gemenge von Pflanzenleim mit Mucin sind. Diese werden abgeseiht, mit Essigsäure eingeweicht und nachdem sie damit völlig durchtränkt sind, mit kaltem Weingeist behandelt, wobei das Mucin als ein fast durchsichtiger Schleim zurückbleibt. De Saussure stellt das Mucin anders dar. Der Kleber wird nämlich mit Alkohol ausgekocht, die Lösung kochend heiß filtrirt, mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und bis auf ein Sechzehntel verdunstet. Es scheidet sich hierbei der Pflanzenleim größtentheils aus, das Mucin aber bleibt mit einem andern Theil pflanzenleimartiger Substanz aufgelöst und stellt nach dem Eintrocknen eine körnige, durchsichtige, an den Gefäßen haftende Masse dar, welche sich an der Luft nicht verändert. In Aether ist dieselbe unlöslich. Beim Verbrennen verhält sie sich wie animalische Substanzen. In Wasser wieder aufgelöst, hinterläßt sie etwa $\frac{3}{4}$ ihres Gewichts einer dem Pflanzenleim ähnlichen Substanz. Von diesem unreinen Mucin lö-

¹⁾ Ausführlicheres über Bereitung der Obstweine siehe Siemens in Otto's landwirthschaftliche Gewerbe, 3. Aufl., S. 751.

²⁾ de Saussure, Schweigg. Journ. Bd. LXIX, S. 188. Bibliothèque universelle, July, p. 200.

sen 100 Thle. Wasser etwa 4 Thle. Die durchsichtige, klare Lösung wird beim Erkalten trübe. Sie ist neutral und trübt sich schwach mit Alkohol, kohlsaurem Alkali und oxalsaurem Ammoniak, noch weniger mit Aetzammoniak, Baryt- und Kalkwasser, mit neutralem und basischem essigsaurem Bleioxyd, Sublimat und Blutlaugensalz. Dagegen wird sie von Galläpfelaufguss und schwefelsaurem Eisenoxyd deutlich gefällt. Alsbald geht sie in Fäulniss über und reagirt dann alkalisch. Nach de Saussure ist das Mucin wahrscheinlich derjenige Körper, welcher die dem Pflanzenleim zugeschriebene Eigenschaft besitzt, Stärke in Gummi und Traubenzucker überzuführen.

Wp.

Mucus oder Thierschleim, nennt man die von den sogenannten Schleimhäuten secernirte, dickliche, fadenziehende Flüssigkeit, womit die Oberfläche der meisten Kanäle des thierischen Körpers und der Behälter für Flüssigkeiten, wie Harn und Galle, innerhalb desselben bekleidet ist. Mit dem Inhalt dieser Kanäle und Behälter wird er fortwährend entleert und sogleich durch die Thätigkeit der Schleimhautdrüsen wieder ersetzt.

Der Mucus variirt in seiner chemischen Natur je nach Beschaffenheit der Flüssigkeit oder der Stoffe, gegen welche er im Innern des Körpers gewissermaassen als Schutzmittel dient. Nur darin stimmt aller Mucus überein, dass er schleimig, im ausgetrockneten Zustande weifs, hart und zerreiblich ist und nachher mit Wasser benetzt, nur aufquillt, sich aber nicht darin auflöst. Säuren und Alkohol machen ihn gerinnen. In der Wärme schmilzt er und zersetzt sich unter Entwicklung von kohlsaurem Ammoniak.

Wp.

Mudarin oder Madarin ist eine eigenthümliche Substanz, welche Duncan aus der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii* Buch., einer ostindischen, scharfen Milchsaft führenden Asklepiadea dargestellt hat. Man erhält dasselbe, indem man das Alkoholextract der Rinde mit Wasser behandelt, worin es sich mit Zurücklassung von Harz auflöst. Nach dem Verdunsten des Wassers bleibt es als eine durchsichtige, hellbraune, gesprungene, extractartige Masse zurück, die geruchlos ist, aber ekelhaft bitter schmeckt, in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Terpentin- und Baumöl nicht löslich ist. Eigenthümlich verhält sich die wässrige Lösung beim Erhitzen; sie fängt nämlich schon bei + 23° an, sich zu trüben, bei + 82° ist das Mudarin zu einer geringen Masse von pechartiger Consistenz coagulirt, welche wie geronnenes Eiweifs beim Erkalten sich nicht wieder auflöst, auch wenn frisches Wasser zugegossen wird. Nach einigen Tagen findet jedoch eine Wiederauflösung statt. Setzt man der wässrigeren Auflösung des Mudarins Weingeist zu, so treten diese Erscheinungen nicht ein, auch ist das coagulirte Mudarin in Alkohol löslich. — Es wirkt brechenenerregend, fast eben so stark wie Emetin.

|Wp.

Mudesige Säure ¹⁾ (Formel: $C_{12}H_5O_8$) nennt Johnston die organische Substanz, welche, mit Thonerde verbunden, den Pigott darstellt (s. d. Art.). Sie ist dunkelbraun, luftbeständig, löst sich in Wasser auf und giebt mit Ammoniak ein zerfließliches Salz. Mit Metallsalzen giebt sie braune Niederschläge. Mit Salpetersäure behandelt,

¹⁾ Philosophical Magazine, Nvbr, 1840; Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXI, S. 182.

oxydirt sie sich höher und geht in die Mudesinsäure über, welche 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält. Diese ist braungelb, an der Luft zerfließlich, giebt mit Ammoniak ein zerfließliches Salz. Sie wird durch Metallsalze gelb gefärbt.

Wp.

Mudesinsäure s. Mudesige Säure.

Muffel, Muffelofen s. Abtreiben.

Mullicit s. Vivianit.

Multipliator, electromagnetischer s. Galvanismus.

Mundleim s. Kitte, Bd. IV, S. 358.

Murexan (Purpursäure). Zersetzungsproduct des purpursäuren Ammoniaks (Murexids) und anderer purpursaurer Salze. Entdeckt von Prout¹⁾, näher untersucht von Wöhler und Liebig²⁾.

Formel: $C_6H_4N_2O_5$.

Versetzt man eine siedend gesättigte Lösung von purpursäurem Ammoniak oder eine verdünnte Lösung eines andern purpursäuren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so fällt das Murexan in Form von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen nieder. Ferner bildet es sich, wenn man die Auflösung des purpursäuren Ammoniaks so lange kocht, bis die anfänglich tief blaue Farbe verschwunden ist, und die Lösung dann in verdünnte Schwefelsäure gießt. Es entstehen zugleich Ammoniak, Harnstoff, Alloxan und Alloxantin, so dass also anzunehmen ist, dass die Purpursäure bei ihrer Trennung von der Base in diese Producte und Murexan zerfalle.

Das Murexan wird durch Wiederauflösen in Kalilauge, Fällen mit einer Säure und Auswaschen gereinigt. Es stellt dann ein sehr leichtes, lockeres, seidenglänzendes Pulver dar, welches sich an ammoniakhaltiger Luft röthet. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, in kalter, concentrirter Schwefelsäure ohne bemerkbare Veränderung löslich und daraus fällbar durch Wasser; heisse Schwefelsäure zersetzt es unter Entwicklung von viel Kohlensäure und wenig schwefliger Säure, in der Flüssigkeit findet sich Ammoniak. In den fixen Alkalien ist es leicht löslich, ohne sie zu neutralisiren. Auch in Ammoniak löst es sich mit großer Leichtigkeit, die Auflösung ist im ersten Augenblicke vollkommen farblos, absorbirt aber rasch Sauerstoff aus der Luft und wird roth; beim Abdampfen erhält man Krystalle von purpursäurem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung, in reines Sauerstoffgas gebracht, absorbirt dieses und wird zuerst auch roth, die Färbung verschwindet jedoch bald und statt des purpursäuren Ammoniaks hat sich ein anderes Ammoniaksalz, wahrscheinlich oxalursäures Ammoniak, gebildet. In verdünnter erwärmter Salpetersäure löst sich das Murexan ohne Gasentwicklung leicht auf, beim Verdampfen bekommt man kleine Krystalle (Alloxan?).

Lp.

Murexid s. purpursäures Ammoniak.

¹⁾ Schweigger's Journ., Bd. XXIV, S. 301. — ²⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXVI, S. 327.

Murid, Murine, von *muria*, Seewasser, sind zwei nicht in Gebrauch gekommene Benennungen des Broms. Wp.

Murium von *muria*, Seewasser, ist, nach Meissner, ein hypothetischer Elementarstoff, dessen Verbindung mit Wärmestoff (Araeon) 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser die Salzsäure darstellt. Wp.

Muromontit hat Kerndt¹⁾ ein in schwarzen Körnern im Oligoklas von Boden bei Marienberg (Sachsen) eingewachsenes Mineral genannt, welches, nach ihm, besteht aus: 31,09 Kieselerde, 2,24 Thonerde, 5,52 Beryllerde, 37,14 Yttererde, 11,23 Eisenoxydul, 0,91 Manganoxydul, 5,54 Ceroxydul, 3,54 Lanthanoxyd, 0,42 Talkerde, 0,71 Kalkerde, 0,65 Natron, 0,17 Kali und noch etwas Wasser. Jedenfalls ist es dem Gadolinit nahe verwandt. Th. S.

Muskatblüthbalsam ist ein öartiges Liquidum, welches durch Pressen aus der Muskatblüthe bereitet wird. Mit der Zeit sondert sich daraus eine weisse, körnige, fette Substanz ab. Der flüssig bleibende Theil ist schön rothgelb, riecht und schmeckt aromatisch und wird von Alkohol und Aether aufgelöst.

Die Muskatblüthe enthält aufer flüchtigem Oele, welches durch Destillation mit Wasser gewonnen werden kann (vergl. d. Art. Muskatblüthöl), zwei fette Substanzen, von denen die eine sich mit Alkohol extrahiren lässt und nach dessen Verdunsten mit rother Farbe zurückbleibt. Die andere wird durch Auspressen oder mittelst Aether ausgezogen. Sie ist hellgelb gefärbt. Beide behalten hartnäckig den eigenthümlichen, aromatischen Geruch der Muskatblüthe. Das rothe Fett löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, das gelbe hingegen ist nur in Aether löslich und wird selbst von kochendem Alkohol nicht aufgenommen. Beide lassen sich verseifen; dabei scheidet sich, nach Bollaert, ein nicht verseifbares Oel ab, welches nach dem Erkalten farblos und krystallinisch ist, weder Geruch noch Geschmack besitzt und sich leicht schmelzen lässt. Bei + 316° destillirt es fast ohne Zersetzung. Alkohol und Aether lösen es leicht auf, Salpetersäure wirkt oxydirend darauf ein. Hinterher ist es leicht verseifbar.

Diese fetten Substanzen sind nebst ätherischem Oele wahrscheinlich Bestandtheile des durch Pressen dargestellten Muskatblüthbalsams. Wp.

Muskatblüthcamphor s. Muskatblüthöl.

Muskatblüthöl (*Macisoel*) ist ein ätherisches Oel, welches man durch Destillation der Muskatblüthe (*Macis*, *Flores macidis*) mit Wasser erhält. Die Ausbeute beträgt etwa $\frac{1}{64}$. Nach Mulder enthält es 82,5 Proc. Kohlenstoff, 10,8 Proc. Wasserstoff und 6,6 Proc. Sauerstoff.

Es scheint mit dem flüchtigen Oele der Muskatnuss identisch zu seyn. Bei langem Aufbewahren setzt sich ein Stearopten daraus ab (Muskatblüthcamphor). Dieses bildet weisse, glänzende, krystallinische Blättchen, die nach Muskatblüthöl riechen und schmecken. Sie sind schwerer als Wasser und lösen sich in Alkohol, Aether und warmem Wasser auf. Auch von warmer Kalilauge, von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure werden sie aufgelöst, von letzterer mit rother Färbung. Nach Mulder hat der Muskatblüthcamphor die Formel

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 228.

$C_{16}H_{16}O_5$. Er bildet mit trockenem Salzsäuregas eine sauer reagirende Verbindung, aus welcher sich das Atomgewicht zu 1924 berechnet.

Der Muskatblüthcamphor ist wahrscheinlich identisch mit dem sogenannten Myristicin, einem krystallinischen Körper, welcher sich aus dem ätherischen Muskatnussöl ausscheidet.

Wp.

Muskatbutter s. Fette. Bd. III, S. 107.

Muskatnussbalsam syn. mit Muskatbutter.

Muskatnussöl ist ein ätherisches Oel, welches aus den Muskatnüssen oder dem Muskatbalsam durch Destillation mit Wasser bereitet wird und mit dem Muskatblüthöl (vergl. d. Art.) identisch zu seyn scheint. Es ist farblos oder gelblich, riecht stark aromatisch und schmeckt brennend. Specif. Gew. = 0,92 bis 0,948. Durch Schütteln mit Wasser lässt es sich in zwei Oele scheiden, wovon das flüchtigere, gewürzhaftere obenauf schwimmt, während ein butterähnliches zu Boden sinkt. Jenes entspricht, nach Mulder, der Formel C_4H_3 , ist also ein Kohlenwasserstoff, dieses hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}O_5$; das ganze Oel ist = $O_{32}H_{33}O_{10}$, entsprechend $C_4H_3 + 2C_{14}H_{15}O_5$. Bei längerem Aufbewahren setzt dasselbe gleich dem *Ol. macidis* ein festes, krystallinisches Stearopten ab, welches John Myristicin genannt hat (vergl. d. Art.).

Wp.

Muschelkalk. Ursprünglich verstand man hierunter jeden muschelreichen Kalkstein. Später hat man diese Benennung einer bestimmten Gebirgsformation (s. Formation) beigelegt, welche zur Flötzgruppe gehört und hier zwischen dem bunten Sandstein und Keuper auftritt.

Th. S.

Muschelgold s. Malergold.

Muschelsilber s. Malersilber.

Musivgold, or musif, or de Judée, mosaic gold, ist der Trivialname für Zinnsulfid in blätterig krystallinischem Zustande, wie man es erhält, wenn 4 Thle. Zinn mit 2 Thln. Quecksilber legirt, mit $2\frac{1}{3}$ Thln. Schwefelblumen und 2 Thln. Salmiak innig vermengt, in eine Medicinflasche gegeben werden, die man in einen hessischen Tiegel, mit Sand umgeben, etwa 2 Stunden lang, anfangs nicht ganz bis zum Glühen, dann allmählig stärker erhitzt. Zuerst verdampft der Salmiak, nachher sublimirt alles Quecksilber als Zinnober gemischt mit etwas Zinnchlorid, und unten im Glase liegt das Musivgold, von dem jedoch meistens nur die obere Schicht aus schönen goldglänzenden, kleinen Krystallschuppen besteht, während der untere grünlich missfarbig erscheint und deshalb abgesondert wird.

Das Musivgold wird zum Bronciren von Gypsfiguren, Messing, Kupfer, zur Anfertigung unächten Goldpapiers, zur Lackvergoldung u. s. w. benutzt. Früher bestrich man die Reibkissen der Elektrisirmaschinen häufig damit.

V.

Musivsilber wird eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Wismuth genannt, der man, um sie in feines Pulver verwandeln zu können, $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes heisses Quecksilber zusetzt. Das Pulver

dient zur falschen Versilberung in ähnlicher Weise wie das Musivgold zur Vergoldung. V.

Mutterharz, syn. mit Galbanum.

Mutterkorn, Bockskorn, Hungerkorn, Vogelsporn, Hungerbrod, *Secale cornutum*, *S. clavatum*, *Ergot.*, ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein zu den Staupilzen gehöriger Schwamm (*Spermoedia Clavus* Fr., *Sclerotium Clavus* Decand.), welcher sich zuweilen zur Zeit des Reifens beim Roggen an der Stelle des Fruchtknotens ausbildet. Seltener findet sich das Mutterkorn bei andern Gräsern, beim Weizen, bei der Gerste, bei *Glyceria fluitans* u. s. w. Es scheint in feuchten Jahren häufiger vorzukommen, als in trockenem, auch bemerkt man es mehr an den Ackerrändern, als in der Mitte der Aecker. Anfänglich erzeugt sich an der Stelle des Fruchtknotens ein süßes, klebriger, klarer Saft, der die Spelzklappen ganz anfüllt. Aus diesem geht dann der Pilz hervor, welcher über die Klappen hinaustritt und sich gewöhnlich außerhalb hornartig umbiegt. An der Spitze desselben findet sich oft eine Art Mütze von schmutzig gelber Farbe, welche sich leicht ablöst und wahrscheinlich ein Rest des vertrockneten süßen Safts ist. In einem Paar Spelzklappen entsteht immer nur ein Exemplar des Pilzes: an einer Aehre verwandelt sich aber entweder nur ein Fruchtknoten auf diese Weise, oder eine größere Anzahl derselben, während die übrigen ein richtiges Korn zur Reife bringen. In zehn bis vierzehn Tage ist die Bildung vollendet.

Das Mutterkorn bildet längliche, an beiden Enden abgestumpfte Körner, die häufig gekrümmt und stumpf dreieckig sind und auf den Seitenflächen mehr oder weniger tiefe Furchen zeigen. Die Länge der Körner variiert von einigen Linien bis zu einem Zoll und darüber. Sie sind äußerlich violett-schwarz, mit einem weißen Reif überzogen, nach Innen nimmt die violette Farbe immer mehr ab, bis sie in der Mitte ganz in Weiß übergeht. Die Körner lassen sich leicht zerbrechen, aber schwierig in Pulver verwandeln. Das Pulver sieht grau aus. Ihr Geruch ist eigenthümlich, aber nicht sehr stark, der Geschmack fade süßlich, fettig.

Man hat das Mutterkorn nur bei völliger Reife zu sammeln. Es muss dann gehörig ausgetrocknet und in wohl verschlossenen Gefäßen nicht über ein Jahr lang aufbewahrt werden. Aeltere Körner verändern äußerlich und innerlich die Farbe; das eigenthümliche Violett verliert sich, statt dessen werden sie mehr braun. Im feuchten Zustande verdirbt das Mutterkorn leicht und entwickelt einen unangenehmen, ammoniakalischen Geruch. Das Pulver ist dem Schimmeln unterworfen und darf deshalb nur in kleinern Quantitäten vorräthig gehalten werden.

Nach den Untersuchungen von Wiggers enthält das Mutterkorn:

Fettes, farbloses Oel	35,00
Stickstoffhaltigen Extractivstoff, dem der Pilze ähnlich	7,76
Gummiartigen, stickstoffhaltigen Extractivstoff mit rothem Farbstoff	2,33
Zucker	1,55
Eiweiß	1,46
Ergotin	1,5

Krystallisirendes Stearin	1,03
Cerin	0,76
Fungin	46,19
Saures phosphorsaures Kali, phosphor- saurer Kalk mit Spuren von Eisenoxyd	0,29
Kieselerde	0,14.

Das fette Oel erhält man durch Ausziehen des Mutterkorns mit kaltem Aether, bei dessen Verdunstung es zurückbleibt. Zu fernerer Reinigung behandelt man dasselbe mit kochendem Alkohol von 90 Proc. Beim Erkalten scheidet es sich ab, während Cerin und Stearin in Auflösung bleiben. Es ist farblos, dicklich, schmeckt milde, riecht etwas ranzig und erstarrt erst bei -30° bis -36° . Bei der trockenen Destillation scheint es dieselben Producte zu geben wie andere Fette. Kochender absoluter Alkohol selbst löst es schwierig; ist mit einem gleichen Volum Aether mischbar. Aetzkali bewirkt keine Verseifung desselben. Concentrirte Schwefelsäure zerstört es in der Wärme.

Wenn der Alkohol, aus welchem sich das fette Oel abgesetzt hat, bis zu einem gewissen Grade abdestillirt wird, so scheidet sich daraus beim Erkalten ein öliges, rothbrauner Körper ab. Man gießt den Rest des Alkohols mit den darin schwimmenden Blättchen von Cerin ab und behandelt das braune Oel mit Aether, bei dessen Verdunstung sich Stearin in weissen, weichen Krystallen absetzt.

Wird das Aetherextract des Mutterkorns mit Alkohol ausgekocht, dieser bis auf ein Geringes abdestillirt und mit Wasser gemischt, so fällt das Ergotin nieder (vergl. d. Art.). In der wässrigen Flüssigkeit befindet sich nur der stickstoffhaltige Extractivstoff. Nach einigem Verdunsten setzt sich in der Ruhe der Zucker in schiefen vierseitigen Prismen ab, welcher, nach Liebig und Pelouze, mit Mannit identisch ist; beim fernern Verdunsten bleibt der Extractivstoff als rothbraune, fade schmeckende, dem Fleischextract nicht unähnliche Substanz zurück.

Das Fungin bleibt nach Extraction des Mutterkorns mit Aether, Alkohol und Wasser zurück. Es bildet eine graurothe, pulverige, geruch- und geschmacklose Masse; verbrennt mit dem Geruch nach geröstetem Brod und wird durch Kochen mit Salzsäure gallertartig. Aetzkali löst dasselbe mit blutrother Farbe, Säuren schlagen es aus der Auflösung wieder nieder. Aetzammoniak färbt sich damit roth, ohne es jedoch aufzulösen.

Das Mutterkorn wird gegen Blutungen und als wehenbeförderndes Mittel angewendet. Auch bei Lähmungen soll es wirksam seyn. Seine arzneilichen Kräfte hängen wahrscheinlich von dem Ergotin ab. *Wp.*

Mutterkornöl ist ein fettes Oel, welches, nach Wright, am besten durch Ausziehen des Mutterkorns mit Aether im Verdrängungsapparate und Verdunsten desselben dargestellt wird. Es ist wenig gefärbt. Je älter das dazu angewandte Mutterkorn, desto dunkler die Farbe des Oels. Der Geruch ist dem des Mutterkorns ähnlich, der Geschmack ölig, wenig scharf. An der Luft wird es nach und nach röthlichbraun. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, in ätherischen und fetten Oelen, in Kreosot und Alkalien ist es auflöslich und bildet mit letztern Seifen. Von concentrirten Mineralsäuren wird es geschwärzt.

Dieses Oel soll, nach Wright, die arzneiliche Kraft des Mutterkorns besitzen und, vor Luft und Licht geschützt, jahrelang wirksam bleiben.

Wp.

Mutterkrautöl, ein ätherisches Oel, welches durch Destillation der obern Theile des Mutterkrauts (*Matricaria Parthenium*, Fam. der Syngenesisten) mit Wasser erhalten wird¹⁾. Es ist grünlich von Farbe und hat einen durchdringenden, camphorartigen Geruch. Nach Dessaignes und Choutard besteht es aus einem festen und einem flüssigen Oele, deren Verhältniss zu einander nach den Jahren bedeutend variirt. Zuweilen ist das Stearopten so vorwiegend, dass es ein paar Tage nach der Darstellung des Oels von selbst auskrystallisirt, zuweilen aber scheidet es sich erst aus, wenn das Oel auf 4 bis 5^o erkältet wird. Es riecht stark nach Camphor, schmilzt bei 175^o und siedet bei 204^o. Seine Zusammensetzung ist gleich der des Laurineencamphors.

Der flüssige Theil des Mutterkrautöls scheint ein Gemenge zu seyn von einem sauerstofffreien Oele und einem sauerstoffhaltigen, worin mehr Sauerstoff ist, als in dem oben erwähnten Stearopten. Außerdem enthält es auch noch einen Theil desselben aufgelöst. Es fängt bei + 160^o an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch bis + 205^o. Das zuerst Destillirende kommt in seiner Zusammensetzung dem Terpentinöl gleich, das später Uebergehende setzt beim Erkalten Camphor ab.

Wp.

Mutterlauge nennt man denjenigen Theil einer Flüssigkeit, welcher zurückbleibt, nachdem sich der größte Theil der darin aufgelöst gewesenen Stoffe durch Krystallisation abgeschieden hat. Wp.

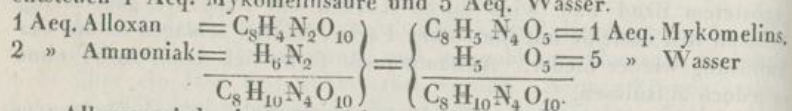
Mycoderma s. Essigfabrikation. Bd. II, S. 1008.

Myelocon syn. mit Cerebrot.

Mykomelinsäure. Verwandlungsproduct des Alloxans mit Ammoniak. Entdeckt von Wöhler und Liebig²⁾.

Formel der bei 120^o getrockneten Säure: $C_8H_5N_4O_5$.

Beim Zusammenkommen von 1 Aeq. Alloxan mit 2 Aeq. Ammoniak entstehen 1 Aeq. Mykomelinsäure und 5 Aeq. Wasser.



Alloxan wird mit Ammoniak gemischt und erwärmt; die Mischung färbt sich gelb und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, gelblichen Gallerte; wendete man beide Lösungen im concentrirten Zustande an, so scheidet sich meistens gleich nach dem Erhitzen ein schweres, braungelbes Pulver ab. Dieses, so wie die gelbliche Gallerte ist mykomelinsaures Ammoniak. Man löst es in heissem Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu, oder setzt sie sogleich zu der zum Kochen erhitzten Mischung von Alloxan und Ammoniak, worauf ein durchscheinender, gallertartiger Niederschlag von Mykomelinsäure entsteht, der sich nach dem Waschen und Austrocknen in ein gelbes, poröses Pulver verwandelt.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [3] T. XIII, p. 241.

²⁾ Annalen der Pharm., Bd. XXVI, S. 304.

Die Mykomelinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslich, röthet Lackmus, löst sich in den Alkalien, ohne krystallisirbare Salze zu bilden. Setzt man zur Lösung in Ammoniak salpetersaures Silberoxyd, so wird die Silberverbindung in gelben Flocken gefällt, die mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt werden können, ohne eine Veränderung zu erleiden; beim Auswaschen, selbst im Dunkeln, werden sie gelbbraun und stellen nach dem Trocknen im Wasserbade harte, grüne Stücke dar, welche ein olivengrünes Pulver geben. Die getrocknete Silberverbindung giebt beim Erhitzen für sich cyansaures Ammoniak und eine eigenthümlich riechende, krystallinische Masse, die durch eine andere Substanz roth gefärbt ist.

Lp.

Myricawachs, Myricatalg. Dieses Fett stammt von den Früchten mehrerer Myrica-Arten. Es wird durch Auskochen der Beeren mit Wasser erhalten. Die Beeren von *Myrica cerifera*, einem Strauch, der in Louisiana und selbst noch in den gemäßigten Regionen der Anden häufig ist, und jährlich 12 bis 15 Kilogr. Beeren liefert, geben mit Wasser ausgekocht gegen 25 Proc. ihres Gewichts an Myricatalg.

Dieses Fett ist früher von John, Bostock, Cadet u. A. untersucht, Lewy hat es zuletzt einer Elementaranalyse unterworfen, welche, als von einem Gemenge, weniger Werth hat, doch zeigt sie, dass dieses Pflanzentalg jedenfalls mehr Sauerstoff (74 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff und 14 Sauerstoff) enthält, als das Bienenwachs.

Das rohe Myricawachs ist blassgrün, durchscheinend, von eigenthümlichem Geruch; es hat ein specif. Gew. von 1,0, schmilzt bei 42° (John), bei 47° (Lewy), bei 49° (Chevreul). Nach John wird dieses Wachs wie das Bienenwachs durch Alkohol in lösliches Cerin und unlösliches Myricin zerlegt. Nach Chevreul ist das Myricatalg durch Kochen mit Kalilauge vollkommen verseifbar, und giebt dabei neben Glycerin Stearinsäure, Margarinsäure und Oleinsäure. Auch Bleiglätte lässt sich mit Myricatalg wie mit andern Thier- und Pflanzenfetten leicht zu einem Bleipflaster zusammenschmelzen. Das Myricatalg löst sich in 4 Theilen siedendem Aether und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, blätterigen Massen ab, während ein grüner, harzartiger Körper in Lösung bleibt. Es löst sich in 17 Thln. erhitztem Terpentinöl und scheidet sich beim Erkalten in körnigen Massen ab. — Eine weitere Untersuchung muss erst über die wahre Natur des fetten Körpers aus der Myricabeere entscheiden, ob derselbe eine Lipyloxydverbindung ist, oder ob er sich dem Bienenwachs ähnlich verhält, oder ob die Früchte verschiedener Species der Gattung *Myrica* verschiedenartige Substanzen enthalten.

Fe.

Myricin, Kerin. John nannte den in Alkohol fast unlöslichen Bestandtheil des Bienenwachses Myricin, weil er denselben für identisch hielt mit einem Bestandtheile des Myricawachses. Da beide Körper jedoch verschieden sind, so nennt Berzelius das Myricin des Bienenwachses Kerin (von *κηρός*, Wachs), ein Name, der mit Cerin leicht verwechselt werden kann.

Das Myricin von Bienenwachs ist wiederholt untersucht, und häufig für einen einfachen Körper gehalten worden, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften aber verschieden angegeben werden.

Nach Ettling's und nach Lewy's übereinstimmenden Analysen

ist das Myricin = $C_{18}H_{19}O$; nach ebenso vollständig übereinstimmenden Analysen von Hefs, Marchand, van d. Vliet und von Mulder ist die Zusammensetzung = $C_{20}H_{20}O$. Auch über die Eigenschaften differiren die früheren Angaben; der Schmelzpunkt des Myricins wird zu 65° (Boudet und Boissenot), zu 53° (Ettling) und zu 35° (John) angegeben; es soll bei Siedhitze in 200 Thln. Alkohol von 0,84 specif. Gew., oder in 123 Thln. absolutem Alkohol, sowie in 100 Thln. Aether löslich seyn; beim Erkalten scheidet es sich aus diesen Lösungen fast vollständig ab. Das Myricin wurde früher für unverseifbar gehalten, Lewy gab aber an, dass es sich verseifen lasse und dabei Myricinsäure (s. d. Art.) bilde.

In letzter Zeit ist das Myricin genauer von Brodie¹⁾ untersucht worden; seine Resultate, die wohl als zuverlässig betrachtet werden dürfen, weichen zum Theil wesentlich von den frühern ab.

Das reine Myricin hat die empirische Formel: $C_{92}H_{92}O_4$; seinen Zerlegungsproducten nach lässt es sich ansehen als: $C_{60}H_{61}O + C_{32}H_{31}O_3$, d. i. eine Verbindung des Melessinäthers mit Palmitinsäure, oder als: $C_{60}H_{60} + C_{32}H_{32}O_4$, d. i. eine Verbindung eines Kohlenwasserstoffs, des Melens, mit Palmitinsäurehydrat.

Das Myricin macht einen Bestandtheil des europäischen Bienenwachses aus, und bildet fast die ganze Masse eines solchen von Ceylon.

Wird das Bienenwachs wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, bis eine weingeistige Lösung von essigsauerm Bleioxyd in der Lösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist der Rückstand unreines Myricin.

Es ist grünlich, nicht krystallinisch, schmilzt bei 64° , löst sich schwer in Alkohol; Aether und besonders Steinkohlentheeröl lösen es leicht.

Diese Substanz ist unrein; sie besteht der Hauptmasse nach aus Myricin, gemengt namentlich mit einer Säure, welche wahrscheinlich in die Reihe $HO \cdot C_n H_{n-1} O_3$ gehört, vielleicht $HO \cdot C_{49} H_{48} O_3$, welche Säure aber noch nicht rein erhalten ist.

Um das Myricin rein darzustellen, wird der in Alkohol unlösliche Wachsrückstand in heißem Aether, am besten mit Zusatz einer geringen Menge Naphta, gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Myricin in federartigen Krystallen aus, während die fremden Beimengungen gelöst bleiben. Durch Umkrystallisiren aus Aether mit Naphta wird dasselbe gereinigt, indem man, um nur die sich zuerst abscheidende Masse zu sammeln, die Flüssigkeit heiß durch ein im Wasserbadtrichter erwärmtes Filter gehen lässt. Das reine Myricin ist krystallinisch, von der Festigkeit des Wachses und schmilzt bei 72° .

Verseifung des Myricin. Das Myricin lässt sich nicht durch verdünnte Kalilauge verseifen, weshalb es früher für unverseifbar gehalten wurde; durch Schmelzen mit Kalihydrat, und selbst schon durch Kochen mit sehr concentrirter Alkalilösung lässt es sich indessen verseifen, besonders wenn man eine Lösung des Alkalis in Weingeist anwendet. Bei Anwendung von gewöhnlichem, noch unreinem Myricin wird hierbei ein Gemenge mehrerer fettsauren Kalisalze mit mehreren nicht sauren Substanzen erhalten. Bei Anwendung von reinem Myricin ($C_{92}H_{92}O_4$)

¹⁾ Philosoph. Transact. for 1848. I. — Philosoph. Magazin XXXV, p. 244. — Journ. de pharm. [3] XVI, p. 66. — Annal. der Chem. u. Pharm. LXXI, S. 144. — Journ. für. prakt. Chem. XLVIII, S. 385.

zerfällt dieses unter Aufnahme der Elemente des Wasser in eine Säure, Palmitinsäure ($C_{32}H_{31}O_3$), welche mit dem Alkali verbunden ist, und in eine nicht saure Substanz, das Melissin ($C_{60}H_{62}O_2$), welche ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach in die Reihe der Alkohole gehört.

Um das Melissin von den andern Verseifungsproducten zu trennen, wird das alkalische Verseifungsproduct des unreinen Myricins in einer großen Menge Wasser gelöst, mit Säure zersetzt, die geschmolzene Fettmasse mit Wasser ausgewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich hauptsächlich Melissin (s. d. Art.) aus, während Palmitinsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Wird nun von der kalten weingeistigen Lösung der Alkohol abdestillirt bis zum Krystallisationspunkte, so scheidet sich die fette Säure krystallinisch ab. Die zuerst sich absetzenden Krystalle werden mit Kali verseift, die gelöste Kaliseife mit Chlorbaryum gefällt und das getrocknete Barytsalz mit Aether behandelt. Das so gereinigte Barytsalz zersetzt man mit Salzsäure und lässt die abgeschiedene fette Säure wiederholt aus Aether krystallisiren, bis ihr Schmelzpunkt auf 62° gestiegen ist; man hat dann reine Palmitinsäure ($HO \cdot C_{32}H_{31}O_3$).

Bei der Verseifung von rohem Myricin finden sich die beiden Producte der Zerlegung des reinen Myricins, das Melissin und die Palmitinsäure, noch gemengt mit fremden Substanzen, welche theils saurer, theils nicht saurer Natur sind.

Dem Melissin ist ein anderer alkoholartiger Körper beigemischt, der durch fractionirtes Krystallisiren des zuerst in Krystallen anschließenden Melissins nur theilweise von ihm zu trennen ist, beim Krystallisiren aus Steinkohlennaphta aber vollständig darin gelöst bleibt. Dieser Körper ist im Aeußern dem Melissin sehr ähnlich, hat gleiche oder nahezu gleiche procentische Zusammensetzung und einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, der zwischen 72° und 75° schwankt. Diese Substanz wird durch Erhitzen mit Kali-Kalk auch zu einer Säure oxydirt, doch steht die Zusammensetzung dieser Säure, deren Analyse die Zahlen $HO \cdot C_{49}H_{48}O_3$ gab, mit der des alkoholartigen Körpers nicht in dem einfachen Verhältniss, wie dies bei der Melissinsäure und dem Melissin der Fall ist. Dieser Körper, der vielleicht auch noch Melissin beigemischt enthält, bedarf einer weiteren Untersuchung, ehe man über seine Entstehung und sein Verhalten entscheiden kann.

Dasselbe gilt von einer fetten Säure, welche neben Palmitinsäure bei der Verseifung von rohem Myricin entsteht. Nachdem die Palmitinsäure beim Erkalten der eingedampften weingeistigen Lösung größtentheils herauskrystallisirt ist, bleibt in der Mutterlauge neben Palmitinsäure noch eine andere fette Säure zurück, welche leichter löslich ist als jene, daher erst nach ihr krystallisirt. Sie fühlt sich fettig an, ist aber nicht in reinem Zustande dargestellt und daher auch nicht näher untersucht.

Diese fremden, mit dem Melissin und der Palmitinsäure gemengten Substanzen sind unzweifelhaft Verseifungsproducte der im rohen Myricin enthaltenen fremdartigen Bestandtheile; (nach Brodie) vielleicht aus dem Fett gebildet, welchem das Wachs seinen Geruch und seine Klebrigkeit verdankt; doch ist dieses Fett, von Lewy Cerolein genannt, kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge.

Durch Erhitzen wird das Myricin zersetzt; bei der trockenen Destillation zeigt sich ein schwacher Geruch nach Buttersäure; war aber das Wachs vollständiger mit Alkohol ausgekocht, so zeigt sich dieser

Geruch in viel geringerem Grade. Bei der Destillation bilden sich fette Säuren, die zuerst, und Kohlenwasserstoffe, welche später übergehen, so dass sie durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Die hier entstehende fette Säure wurde früher für Margarinsäure gehalten; nach Brodie's genauerer Untersuchung ist es Palmitinsäure, der Zusammensetzung der freien Säure, wie ihrem Schmelzpunkte (62°) und Aequivalentengewichte nach. Man erhält sie rein durch Auskochen des rohen Destillats mit Wasser und Verseifen der Fette mit Kali; die Seifenlösung lässt sich dann durch einen Heber leicht von den oben auf schwimmenden, nicht verseiften Kohlenwasserstoffen trennen; sie wird mit Chlorbaryum gefällt und das trockene Barytsalz durch Behandeln mit Aether gereinigt.

Die nicht verseifbaren Kohlenwasserstoffe, von den fetten Säuren durch Verseifen derselben getrennt, und zwischen Papier ausgepresst, schmelzen, aus reinem Myricin dargestellt, bei 56° , aus unreinem unter 50° . Diese Substanz enthält so noch einen sauerstoffhaltigen Körper beigemengt; wird sie für sich aus Aether wiederholt krystallisirt, so steigt ihr Schmelzpunkt auf 60° , ist aber dann noch nicht rein; destillirt man den Kohlenwasserstoff nach dem Auspressen über Kali, presst ihn dann zwischen Papier aus und lässt nun aus Aether krystallisiren, so erhält man einen reinen Kohlenwasserstoff, das Melen, welches weiß und krystallinisch ist, bei 62° schmilzt (Brodie), sonst aber große Aehnlichkeit mit dem Reichenbach'schen Paraffin hat, daher auch meistens mit ihm für identisch gehalten wird, während dieses jedoch schon bei $43,5^{\circ}$ zu schmelzen beginnt und bei $52,5^{\circ}$ vollständig geschmolzen ist. Das Melen gehört zu den Kohlenwasserstoffen, welche mit dem ölbildenden Gase isomer sind; seiner Entstehung nach muss seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{60}H_{60}$ ausgedrückt werden. Fe.

Myricinsäure hat Lewy ein bei 60° schmelzendes Product genannt, welches er erhielt, indem er rohes Myricin durch Kochen mit Kalilauge verseifte und die Seife durch Salzsäure zersetzte. Bei der Elementaranalyse erhielt er 77,7 Kohlenstoff, 13,1 Wasserstoff und 9,2 Sauerstoff. Nachdem wir jetzt durch Brodie's Untersuchungen die Natur des Myricins näher kennen, wissen wir, dass die bei seiner Verseifung erhaltene Säure kein einfacher Körper seyn kann, sondern ein Gemenge seyn muss, und zwar sollte es aus reinem Myricin gleiche Aequivalente Melissin und Palmitinsäure enthalten: $C_{60}H_{62}O_2 + C_{32}H_{32}O_4 = C_{92}H_{94}O_6$; diese Zahlen würden 79,5 Kohlenstoff und 13,5 Wasserstoff erfordern. Die bei der Analyse der sogenannten Myricinsäure erhaltenen Zahlen stimmen dagegen genau mit der Formel $C_{92}H_{92}O_8$ (diese giebt nach der Rechnung 77,9 Kohlenstoff und 13,0 Wasserstoff ¹⁾), das wäre 1 Aeq. Melissinsäure + 1 Aeq. Palmitinsäure. Melissinsäure kann aber durch bloßes Verseifen des Myricins mit Kalilauge nicht wohl gebildet seyn, deshalb ist es wahrscheinlicher, dass, weil unreines Myricin genommen ward, hier dem Melissin und der Palmitinsäure noch andere fette Säuren beigemengt sind, jedenfalls ist die Myricinsäure Lewy's ein Gemenge, welches Melissin und Palmitinsäure enthalten muss. Fe.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., Bd. XXXVI, S. 70; Annales de chim. et phys. [3] April 1845.

Myriospermin; Myriospermyl¹⁾. Bei einer oberflächlichen Untersuchung des Perubalsamöls, deren Resultate bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft werthlos sind, bat Richter dasselbe in ein, in schwachem Alkohol leichter lösliches Oel »Myriospermin« und in ein darin weniger lösliches »Myroxilin« getrennt. Das Perubalsamöl wird zu dem Ende mit 2 Thln. 75procentigem Alkohol gemengt. In der Ruhe trennt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten; die obere ist eine Auflösung von Myriospermin in Alkohol; beim Verdampfen der Lösung bleibt das Oel zurück. Es ist weiß, von 1,09 specif. Gew., bricht das Licht stark, riecht angenehm, bei -16° bis 18° wird es fest, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, selbst in wasserhaltendem, und in Aether. Eine bei 5° gesättigte Lösung des Oels in Alkohol von 75 Proc. giebt bei -12° bis 15° Krystalle, welche eine Verbindung des Oels und Alkohols sind; diese Krystalle werden schon bei -6° flüssig; es bilden sich dabei 2 Schichten, eine öltreichere schwere und eine alkoholreichere leichtere. Das Myriospermin ist wohl unreines Cinnamin (s. d. A. in Band II. u. d. A. Perubalsam).

Fe.

Myriospermsäure nennt Richter eine Säure, welche er darstellte, indem er Myriospermin oder auch Perubalsam mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 8 bis 10 Thln. rectificirtem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme digerirte. Bei Anwendung von Perubalsam erhält man die genannte Säure gemengt mit Myroxylinsäure und andern Körpern. Um sie abzuscheiden, wird von der kalischen Lösung des Perubalsams zuerst der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht, so lange sich noch beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle abscheiden. Diese in Wasser schwer löslichen Krystalle werden nach dem Trocknen in einem passenden Apparate erhitzt, um zuerst durch Sublimation, nach Richter's Angabe, die Benzoesäure zu entfernen; sobald sich Fettflecken in dem Papierhut zeigen, der zum Auffangen der Benzoesäurekrystalle dient, wird die Operation unterbrochen und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen, wobei Myroxoin zurückbleibt, während Myriospermsäure und Myroxylinsäure sich lösen; die alkoholische Lösung wird bis auf das 4fache Gewicht der gelösten Säuren verdampft und dann mit Kalihydrat neutralisirt; beim Erkalten krystallisirt das myroxylinsäure Kali in spitzigen Krystallen, während das myriospermsäure Kali gelöst bleibt. Durch Lösen des Kalisalzes in Wasser und Fällen mit einer Säure erhält man die betreffenden Säuren als weiße Niederschläge.

Die Myriospermsäure ist silberweiß, krystallisirt in Schüppchen, schmeckt stechend aromatisch, lässt sich in einer Retorte destilliren; in einem passenden Apparate vorsichtig erhitzt, sublimirt sie in leichten voluminösen Massen. Sie giebt mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure; durch rauchende Salpetersäure wird sie langsam zersetzt, wobei sich der Geruch nach Bittermandelöl und Zimmt zeigt. Das myriospermsäure Kali ist leicht in Alkohol und Wasser löslich; das Silbersalz ist schwer löslich, selbst in kochendem Wasser.

Nach dem ganzen Verfahren bei der Destillation der sogenannten Myriosperm- und Myroxylinsäure ist es klar, dass hier keine vollständige Trennung verschiedener Säuren möglich ist, und man es hier

¹⁾ Journal für prakt. Chemie. Bd. XIII, S. 167.

hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, mit Zimmtsäure zu thun hat. Das sogenannte myriospermsaure Silberoxyd gab von 100 bei der Analyse 48,3 Silberoxyd; danach könnte es ein Gemenge seyn von zimmtsäurem und benzoesaurem Salz; das erstere enthält nämlich 50,6 Proc., das letztere 45,5 Proc. Silberoxyd. Möglicher Weise könnte diese Säure auch *Plantamour's* Kohlenbenzoensäure seyn (s. d. Art.). Hiegegen spricht aber die so leichte Sublimirbarkeit dieser Säure, welche noch vor der Benzoensäure sublimirt, so dass diese Kohlenbenzoensäure eher in dem sich bildenden Sublimat seyn kann, welches *Richter* als Benzoensäure bezeichnet. Fe.

Myristearinsäure syn. mit Myristinsäure.

Myristicin. Muskatkampfor. Das Stearopten des ätherischen Muskatnussöls. Von *John* zuerst untersucht. Vielleicht identisch mit *Mulder's* Muskatblüthkampfor (s. d. Art.).

Das Stearopten scheidet sich aus dem Muskatnussöl in krystallinischen Rinden ab; aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in weissen prismatischen Tafeln, riecht und schmeckt gewürzhaft, ist leichter als Wasser, schmilzt über 100°, und verdampft dann größtentheils unzersetzt, wobei sich die Dämpfe an kalten Körpern zu nadelförmigen Krystallen verdichten. Das Stearopten löst sich wenig in kaltem, aber ziemlich leicht in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es rothbraun gefärbt, durch rauchende Salpetersäure braun unter Entwicklung eines moschusartigen Geruchs. Fe.

Myristin. Myristearin (*Berzelius*). **Sericin.** Das in der Muskatbutter aus den Früchten von *Myristica moschata* enthaltene feste, in Alkohol unlösliche Fett; von *Playfair* zuerst rein dargestellt und untersucht. —

Das reine Myristin ist saures myristinsaures Lipyloxyd: $C_3H_2O \cdot C_{28}H_{27}O_3 + HO \cdot C_{28}H_{27}O_3 = C_{39}H_{57}O_8$. Nach dieser Formel berechnet sich die Zusammensetzung in 100 zu 74,5 Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff; aus *Playfair's* Analysen ergeben sich, nach dem neueren Aequivalentengewicht, im Mittel 74,4 Kohlenstoff und 12,3 Wasserstoff.

Um reines Myristin darzustellen, wird die Muskatbutter mit starkem Alkohol digerirt, und dadurch alles Lösliche entfernt; den noch unreinen Rückstand erhält man durch Auflösen in kochendem Aether und Erkalten des Filtrats krystallisirt; die Krystalle werden zwischen Papier ausgepresst.

Das so erhaltene Myristin ist weiß, seidenglänzend (daher *Playfair* es Anfangs *Sericin* nannte), krystallinisch und schmilzt bei 31°, beim Erhitzen liefert es Akrolein und eine fette Säure. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol, am leichtesten in heißem Aether. Fe.

Myristinsäure. **Myristearinsäure.** **Sericinsäure.** Die fette Säure, welche durch Zerlegung des Myristins entsteht, von *Playfair* entdeckt. Sie findet sich auch unter den nicht flüchtigen fetten Säuren des *Cocuss*öls (*Görgey*), und im Fett der Insectengattung *Coccus* (*Plefs*). Die Formel der Myristinsäure ist: $H O$.

$C_{28}H_{27}O_3$. Man verseift reines Myristin mit starker siedender Kalilauge; es verseift sich leicht, ohne eine dicke, schleimige Masse zu bilden. Die Seife wird einige Male ausgewaschen, dann in kochender wässriger Lösung durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene fette Säure durch Umschmelzen in Wasser von aller Salzsäure befreit.

Die Myristinsäure ist weiß, krystallinisch; aus Alkohol krystallisirt, zeigt sie einen starken Seidenglanz, schmilzt bei 49° ; trocken destillirt, geht der grössere Theil der Säure unzersetzt über, ein Theil wird zersetzt. Sie löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, noch leichter in siedendem Aether. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Säure krystallinisch ab. — Gewöhnliche Salpetersäure wird beim Erwärmen mit Myristinsäure zersetzt; es bilden sich dabei nicht weiter untersuchte, in Wasser lösliche Producte; die Zersetzung der fetten Säure erfolgt dabei sehr langsam und unvollständig. Fe.

Myristinsäure Salze. Die Myristinsäure bildet Salze von ähnlichen Eigenschaften wie die der andern fetten Säuren; nur die myristinsäuren Alkalien unterscheiden sich dadurch, dass ihre wässrigen Lösungen dünnflüssig sind, beim Erkalten nicht gelatiniren und durch Zusatz von grösseren Mengen Wasser nicht zersetzt und als saure Salze gefällt werden.

Myristinsäures Aethyloxyd, saures: $C_4H_5O.C_{28}H_{27}O_3 + HO.C_{28}H_{27}O_3$. Myristinsäure wird in der Wärme in Alkohol gelöst, und ihre Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt; die Aethylverbindung scheidet sich dann auf der Oberfläche als eine gelbliche, ölartige Schicht ab, welche durch wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das saure myristinsäure Aethyloxyd ist gelblich, ölartig, von 0,84 specif. Gewicht. Es wird schon durch eine wässrige Lösung von kohlen-saurem Natron oder Kali, leichter durch eine alkalische Lösung von kau-stischem Alkali zersetzt.

Myristinsäurer Baryt: $BaO.C_{28}H_{27}O_3$. Dieses Salz wird durch Fällen des myristinsäuren Kalis mit Chlorbaryum erhalten. Es ist weiß, in Wasser und Alkohol kaum löslich.

Myristinsäures Bleioxyd. Durch Fällen von myristinsäurem Kali mit essigsäurem Kali erhält man weißes Bleisalz von wechselnder Zusammensetzung. —

Wird Myristin mit Bleiessig einige Zeit gekocht, oder mehrere Tage bei 100° digerirt, so enthält die Lösung Glycerin und der Rückstand ist ein schweres, weißes, in Wasser unlösliches Pulver, eine Doppelverbindung von 4 Aeq. neutralem myristinsäuren Bleioxyd mit 1 Aeq. dreibasischem essigsäuren Bleioxyd: $4 (PbO.C_{28}H_{27}O_3) + 3 PbO.C_4H_3O_3$.

Myristinsäures Kali: $KO.C_{28}H_{27}O_3$. Freie Myristinsäure wird mit einer concentrirten wässrigen Lösung von kohlen-saurem Kali digerirt, die Auflösung zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das kohlen-saure Kali ungelöst zurückbleibt, während myristinsäures Kali sich löst. Das trockene Salz ist weiß, krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether.

Myristinsaures Kupferoxyd. Durch Fällen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt; ist blaugrün, in Wasser unlöslich; die Verbindung besteht aus Säure, Kupferoxyd und Wasser.

Myristinsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3$. Wird die wässrige Lösung von myristinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so löst sich das myristinsaure Silberoxyd wieder. Nach dem Trocknen bildet es ein weißes, leichtes Pulver, welches sich am Licht bald färbt; es ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, löst sich aber in wässrigem Ammoniak leicht auf; beim freiwilligen Verdampfen dieser Lösung erhält man das Salz in großen, durchsichtigen Krystallen. Fe.

Myrolinsäure syn. mit Myronsäure.

Myronsäure. — Nach Bussy¹⁾ ist der in vielen Cruciferen und besonders in dem schwarzen Senfsamen enthaltene Körper, der in Berührung mit Myrosyn und Wasser Senföl erzeugt, eine eigenthümliche in Kali gebundene Säure, welche er Myronsäure (*acide myronique*) nennt. Sie besteht nach ihm aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; sie ist noch nicht analysirt. — Man erhält die Säure durch Zersetzung des myronsauren Kalis (siehe dieses) mittelst Weinsäure, oder des myronsauren Baryts mit Schwefelsäure. Sie bildet einen bitter schmeckenden, sauer reagirenden, farb- und geruchlosen Syrup, der sich in der Hitze leicht zersetzt und sich in Wasser und in Alkohol, kaum in Aether löst; seine wässrige Auflösung zersetzt sich beim anhaltenden Kochen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Wl.

Myronsaure Salze. — Die Myronsäure giebt, nach Bussy, mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt krystallisirbare mit Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd amorphe Salze, die ohne Geruch und von bitterlichem Geschmack sind. Alle liefern, mit Myrosynlösung gemengt, ätherisches Senföl.

Myronsaures Kali. Ist in dem schwarzen Senfsamen, Meerrettig und anderen Cruciferen enthalten. — Zur Darstellung dieses Salzes wird das bei 100° getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels scharf gepresste Mehl des schwarzen Senfs mit Alkohol von 85° zuerst kalt, dann bei 50 — 60° erschöpft, ausgepresst und darauf mit kaltem oder warmem Wasser ausgezogen. Der zum Syrup verdampfte Auszug wird, zur Abscheidung schleimiger Materien, mit schwachem Alkohol vermischt und das Filtrat verdampft, wo das myronsaure Kali herauskrystallisirt, dessen Krystalle durch Abwaschen mit schwachem Alkohol gereinigt werden (Bussy). — Lässt man, nach Winkler²⁾, den Rückstand vom Alkoholauszug der Meerrettigwurzel, nach dem Abdestilliren des Weingeistes, zur Entfernung des Zuckers unter Zusatz von Hefe gähren, so erhält man durch Verdampfen der gegohrenen Flüssigkeit einen bitteren Syrup, worin saures myronsaures Kali enthalten ist, sofern eine Myrosynlösung damit Senföl liefert. Simon versuchte die Darstellung dieses Salzes aus schwarzem Senf und Lepage aus den Samen mehrerer anderer Cruciferen, jedoch ohne Erfolg. —

¹⁾ Journ. de Pharm. 1840. Janv. 30.

²⁾ Jahrb. für prakt. Pharm. XXVIII. 89.

Das myronsaure Kali bildet grofse durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind und kühlend bitter schmecken. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° kein Wasser und zersetzt sich in höherer Temperatur, indem es sich aufbläht und einen Rückstand von schwefelsaurem Kali lässt. Salpetersäure löst das Salz auf, beim Erwärmen entwickeln sich rothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Die wässerige Lösung des myronsauren Kalis wird weder von salpetersaurem Silberoxyd, essigsäurem Bleioxyd oder Sublimat, noch von Barytwasser oder Chlorcalcium gefällt; Weinsäure und Platinchlorid zeigen darin das Kali an.

Wl.

Myrosyn. In den Samen des weifsen und schwarzen Senfs und wahrscheinlich aller Cruciferen enthaltener, dem Emulsin analoger Körper. — Von Bussy dargestellt¹⁾. — Zusammensetzung unbekannt.

Man erhält das Myrosyn, nach Bussy, am besten, wenn man weifsen Senf mit kaltem Wasser auszieht, den filtrirten Auszug bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur zur dünnen Syrupconsistenz verdampft und vorsichtig mit Alkohol vermischt, wodurch das Myrosyn ausgefällt wird. Es wird in Wasser gelöst und in gelinder Wärme zur Trockne verdampft. — Es ist in seinen äufseren Eigenschaften dem Emulsin sehr ähnlich; es ist in Wasser löslich, die schleimige durchsichtige Lösung schäumt beim Schütteln und wird in der Wärme bei 60°, sowie durch Säuren und Alkohol leicht coagulirt. Es enthält stets noch Kalksalze, sowie Albumin. Seine charakteristische Eigenschaft ist die, dass es durch Wechselwirkung mit dem in dem schwarzen Senf, sowie in anderen Cruciferen enthaltenen schwefelhaltigen Körper — dem myronsaurem Kali — ätherisches Senföl erzeugt. Es ist in dieser Hinsicht nicht ersetzbar durch einen anderen stickstoffhaltigen Körper, denn weder Emulsin aus Mandeln oder anderen den Cruciferen nicht angehörenden Samen, noch Bierhefe veranlassen die Bildung des Senföls, so wenig als Myrosyn oder Hefe aus dem Amygdalin Bittermandelöl abzuschneiden vermag.

Wl.

Myroxanth. Mit diesem Namen oder auch mit Pikroxanth bezeichnete Müller²⁾ den gelben Niederschlag, welchen Pikrinsäure in einer Auflösung von Opium hervorbringt. Da dieser Niederschlag nichts Eigenthümliches, sondern nur ein pikrinsaures Salz einer der im Opium enthaltenen organischen Basen ist, so verdient er auch keine besondere Benennung.

Wl.

Myroxocarpin ist ein eigenthümlicher, den Harzen sich anreihender Stoff, welchen Stenhouse³⁾ aus dem weifsen peruanischen Balsam dargestellt hat, der in Centralamerika besonders in Sonsonate durch Auspressen der innern Fruchtheile von *Myrospermum pubescens* gewonnen wird. Die Bereitung besteht einfach darin, dass man den Balsam mit schwachem Spiritus auszieht, bei dessen Verdunstung sich Krystalle abscheiden, die durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt werden.

¹⁾ Journ. de pharm., 1840, Janv. 39.

²⁾ Archiv d. Pharm., VX, 90.

³⁾ Pharmaceutical Journal, X, 290. — Annal. d. Chem. u. Pharm., LXXVII, 306.

Das Myroxocarpin hat nach dem Trocknen in der Leere die Formel $C_{48}H_{35}O_6$. Es bildet zolllange, farblose, glänzende Krystalle. In Wasser ist es unlöslich, aber leichtlöslich in heissem Alkohol und Aether. Die Auflösungen haben keinen Geschmack und sind neutral. Bei $+150^{\circ}$ schmilzt es und bildet ein völlig durchsichtiges Glas, welches beim Abkühlen nicht mehr krystallisirt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es zum Theil, die grössere Menge aber verwandelt sich unter Entwicklung von Essigsäure in ein unkrystallisirbares Harz. Weder Alkalien noch verdünnte Säuren zeigen beim Kochen eine Wirkung auf das Myroxocarpin; concentrirte Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure und einen harzartigen Körper, aber keine Pikrinsalpetersäure; Chlor wirkt langsam darauf ein und erzeugt einen harzartigen Körper mit veränderlichem Chlorgehalt.

Wp.

Myroxoin nennt Richter einen von ihm aus dem Perubalsam dargestellte, aber nicht weiter untersuchten Körper. Die alkalische Flüssigkeit, aus der sich beim Schütteln von Perubalsam mit wässriger Kalilauge das Perubalsamöl abgeschieden hat, wird verdünnt und mit Salzsäure fast vollständig ausgefällt; das vom Niederschlage Abfiltrirte verdampft und mit Aether ausgezogen, der unlösliche Rückstand dann durch Salzsäure vollständig zersetzt, und mit kaltem Alkohol ausgewaschen; dabei bleibt unreines Myroxoin zurück, welches mit Wasser oder Alkohol ausgekocht wird; beim Verdampfen der siedenden Lösung erhält man nun das Myroxoin in kleinen Nadeln krystallisirt. Von seinen Eigenschaften ist nichts angegeben, als dass es sich mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst.

Fe.

Myroxylin oder Myroxyl nennt Richter nach der beim »Myriospermin« angeführten, mangelhaften Untersuchung den in schwachem Alkohol schwerer löslichen Theil des Perubalsamöls, welcher sich abscheidet, wenn man 1 Thl. Perubalsamöl mit 2 Thln. Alkohol von 75 Proc. mischt; durch mehrmaliges Schütteln mit 75procentigen Alkohol wird dieses Oel gereinigt; man löst es zuletzt bei gelinder Wärme in absolutem Alkohol und lässt die Lösung bei 0° stehen, wobei sich noch unreines Oel abscheidet; die zurückbleibende Lösung wird dann mit Wasser gemischt und der Alkohol verdampft. Das Myroxylin ist fest, schmilzt bei $+6^{\circ}$, hat ein spezifisches Gewicht von 1,1 und löst sich leicht in Alkohol. Aus der Lösung in 2 Thln. absolutem Alkohol scheiden sich unter -6° blumenkohlähnliche Krystalle ab, welche nahezu gleiche Gewichte Alkohol und Myroxylin enthalten sollen; sie schmelzen bei höherer Temperatur, wobei sich zwei Schichten bilden. Das Myroxylin ist wohl unreines Metacinnamin (s. d. A. Perubalsam).

Fe.

Myroxylinsäure. Sie entsteht neben einem harzartigen Körper durch Zersetzung des Myroxylins mit Kalihydrat. Richter stellte sie dar aus Perubalsam nach der bei der Myriospermsäure angeführten Methode, wobei das myroxylinsäure Kali zuerst krystallisirt erhalten wird. Durch Zersetzung desselben mit Säure und Umkrystallisiren erhält man die freie Säure in silberweißen länglichen Blättchen, anfangs fast geschmacklos, später stechend schmeckend. Diese Säure ist ziemlich löslich in kochendem, fast unlöslich in kaltem Wasser; sie löst sich in Alkohol, lässt sich bei höherer Temperatur destilliren; mit

Schwefelsäure giebt sie eine gepaarte Säure; mit rauchender Salpetersäure schwach erwärmt, bildet sich ein wie Bittermandelöl riechendes Oel.

Diese Myroxylinsäure muss der Darstellung und dem Verhalten nach reine oder fast reine Zimmtsäure seyn, womit auch die Zusammensetzung des sogenannten myroxylinsäuren Silberoxyds übereinstimmt, in welchem Richter 45,7 Silberoxyd fand; das zimmtsäure Silberoxyd enthält 45,5 Silberoxyd.

Fe.

Myroxylsäure (Berzelius) syn. mit Kohlenbenzoesäure. (Bd. IV. S. 449).

Myrrhe heist der erhärtete Saft von *Balsamodendron Myrrha Ehrenb.*, einem in Arabien wachsenden und zu den Amyrideen gehörenden Baume, und von *Balsamodendron Kataf Ehrenb.*, einer Spielart desselben. Er dringt aus der Rinde dieser Bäume in öligen, gelblichweißen Tropfen hervor, welche an der Luft allmählig dunkler, dickflüssiger und endlich ganz hart werden.

Im Handel unterscheidet man mehrere Sorten Myrrhe. Die ausgelesene Myrrhe (*Myrrha electa*) bildet Stücke von ungleicher Größe und Gestalt, welche halbdurchsichtig, äußerlich mehr oder weniger braun gefärbt sind und ein mattes, bestäubtes Ansehen haben. Die Oberfläche derselben ist uneben, mit Höhlungen versehen, die durch das Zusammenhaften mehrerer erhärteter Tropfen gebildet werden. Sie sind spröde. Der Bruch ist uneben, wachsglänzend, mit weißlichen Adern durchzogen. Der Geruch der Myrrhe ist balsamisch, der Geschmack derselben gewürzhaft bitter.

Die *Myrrha naturalis* besteht aus den unreinen Stücken, welche dunkler gefärbt und meist undurchsichtig sind.

Mit dem Namen *Myrrha alba* belegt Martius eine Sorte Myrrhe, welche dem Ammoniakgummi ähnlich ist und sich in weißlichen, kugligen oder eckigen Stücken, die auf dem Bruche muschlig sind, der gewöhnlichen Myrrhe mehr oder weniger beigemischt findet.

Eine vierte Sorte ist die *Myrrha Indica* oder *nova*. Sie bildet unregelmäßige, undurchsichtige, tropfenartige Stücke, die bis zu drei Zoll dick sind. Ihre Farbe ist bräunlichweiß, grünlich, oder fast schwarz, der Geschmack myrrhenartig, nur bitterer, der Geruch ebenso.

Die Myrrhe ist von mehreren Chemikern untersucht. Nach Braconnot und Brandes besteht sie aus:

	Braconnot.	Brandes.
Harz	23,0	27,8
Aetherischem Oel	2,5	2,6
Gummi	46,0	54,4
Pflanzenschleim	12,0	9,3
Salzen (Kali mit Schwefel-, Benzoe-, Aepfel- und Essig-Säure	—	1,4
Fremden Einnengungen	—	1,6

Das flüchtige Oel der Myrrhe ist farblos, dünnflüssig und giebt derselben den eigenthümlichen Geruch und Geschmack. An der Luft verdickt es sich allmählig zu einem Firniss. Dabei scheint sich Ameisensäure zu bilden, wenigstens fanden Bley und Diesel diese Säure in

dem bei der Bereitung des Oels mit überdestillirenden Wasser und je ärmer die Myrrhe an dem flüchtigen Oele ist, desto stärker reagirt sie sauer. Sie sind der Meinung, dass Brandes diese Säure mit Benzoesäure verwechselt habe, welche er unter den Bestandtheilen der Myrrhe angeführt hat. Mit Spiritus lässt sich das Oel nicht überdestilliren. In Alkohol, Aether und fetten Oelen ist es auflöslich, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verbindet es sich zu rothen Flüssigkeiten, die sich mit Wasser trüben.

Das Harz der Myrrhe, mit Alkohol ausgezogen, lässt sich, nach Entfernung desselben, durch Aether in zwei Harze zerlegen. Letzterer nimmt nämlich daraus ein rothgelbes, schleimiges, allmähig erhärtendes Harz auf, welches anfangs wenig, hernach aber sehr stark bitter und scharf schmeckt. Es ist in Terpentinöl auflöslich, auch etwas in fetten Oelen. Von Ammoniak wird es zu einer trüben Flüssigkeit aufgelöst. Das in Aether unlösliche Harz ist braungelb, halbdurchsichtig, spröde, schmilzt in der Wärme und hat weder Geruch noch Geschmack. Es wird von Terpentinöl und fetten Oelen nur wenig aufgelöst, dagegen löst es sich in Aetzkali und Ammoniak und giebt mit Baryterde eine in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindung.

Nach Ausziehung des Harzes mit Alkohol bleibt das Gummi als weisgraues Pulver zurück, welches hintennach gewürzhaft schmeckt. Mit Wasser giebt es eine schleimige Auflösung, welche von Alkohol, Kalihydrat, Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen weis gefällt wird. Salpetersäure bildet daraus unter heftiger Einwirkung Aepfelsäure, Oxalsäure und einen Bitterstoff, aber keine Schleimsäure. Bei der trockenen Destillation entwickelt sich aus dem Gummi viel essigsäures Ammoniak.

Ruickoldt hat die *Myrrha nova* untersucht. Er giebt folgende Resultate an: Aetherisches Oel 2,183, Harz 44,760, Gummi 40,818, Wasser 1,475, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia 3,650, etwas Gyps und Eisenoxyd.

Um das Wasser zu bestimmen, wurde die Myrrhe in einem knieförmig gebogenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Das Verflüchtigte reagirte schwach sauer.

Das ätherische Oel liefs sich durch Destillation mit Wasser nicht gewinnen, weil es sich wahrscheinlich während derselben schon verharzte. Als die Myrrhe mit dem Zwanzigfachen ihres Gewichts an Wasser in einer Retorte so lange erhitzt worden, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war, zeigte sich beim Erkalten des Apparats im obern Theile der Retorte und in der Wölbung der Vorlage ein Ueberzug von einer weislichen, harzartigen Substanz, die nach einiger Zeit erhärtete. Sie war in Alkohol vollständig, in Aether und Aetzkali größtentheils auflöslich; Essigsäure wirkte wenig darauf ein, Salpetersäure bildete damit eine schwarzbraune Masse.

Die übergegangene Flüssigkeit war milchig und setzte gelbliche Flocken, aber kein Oel ab.

Die Myrrhe selbst hatte sich beim Kochen mit dem Wasser fast ganz aufgelöst. Beim Filtriren blieb nur ein geringer Rückstand. Das fast klare Filtrat hinterliefs beim Abdampfen ein bräunliches Extract, welches durch wiederholte Behandlung mit Alkohol krümlich wurde. Der alkoholische Auszug gab beim Verdampfen des Alkohols einen weichen, harzartigen Rückstand, welcher sich in Alkohol fast ganz wieder

löste. Die Auflösung wurde durch Wasser nicht gefällt und reagirte sauer. Aether wirkte auf diese harzartige Substanz fast gar nicht ein; von Salpetersäure wurde sie zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit aufgelöst.

Da sich das ätherische Oel durch Destillation der Myrrhe mit Wasser nicht gewinnen liefs, so wurde ein alkoholischer Auszug derselben so lange destillirt, bis der Rückstand in der Retorte dicklich geworden war. Diesem wurde Wasser zugesetzt und die Destillation von Neuem begonnen, wobei mit den Wasserdämpfen ein hellgelbes Oel überging. Es war dünnflüssig, schwerer als Alkohol, leichter als Wasser, roch und schmeckte stark nach Myrrhe und löste sich in Alkohol und Aether leicht auf. An der Luft wurde es bald dickflüssig und färbte sich dunkler.

Ruickoldt fand die Zusammensetzung dieses Oels, welches er Myrrhol nennt $= C_{22}H_{16\frac{1}{2}}O_2$. Es kommt dem Colophon und der Sylvinsäure sehr nahe.

Das Harz der Myrrhe wurde erhalten durch Abdampfen des weingeistigen Auszugs derselben in einem Destillationsapparate. Der Rückstand war rothbraun, durchsichtig, spröde und von muschligem Bruche. Das Harz schmolz zwischen $+ 90-95^{\circ}$; weiter erhitzt stiefs es myrrhenartig riechende Dämpfe aus und verbrannte mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes. In Aether war es völlig auflöslich, in Weingeist löste es sich aber nur theilweise wieder auf. Diese Lösung gab mit Wasser eine weisse Trübung, welche Lackmus nicht röthete.

Ruickoldt nennt dies Harz Myrrhin. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{24}H_{16}O_5$.

Aus der Darstellung desselben geht hervor, dass es noch ätherisches Oel enthält.

Wurde dies Harz in einer Glasröhre bei $+ 168^{\circ}$ so lange im Schmelzen erhalten, als es noch schäumte, so entwickelte sich eine klare, stark sauer riechende und schmelzende Flüssigkeit. Der Rückstand war nach dem Erkalten dunkelrothbraun, glänzend und spröde, fast ohne Geruch und Geschmack. Er löste sich in Aether fast ganz auf, ebenso in Alkohol. Die letztere Auflösung trübte sich mit Wasser und reagirte sauer. Salpetersäure färbte sich mit dem Harze violett, beim Erwärmen gelb, Schwefelsäure löste dasselbe mit rothbrauner Farbe.

Ruickoldt nennt dies geschmolzene Harz wegen seiner sauren Reaction Myrrhinsäure. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{24}H_{16}O_4$. Es enthielte demnach weniger Sauerstoff, als das indifferente Harz, woraus es entstanden.

Das Gummi der Myrrhe blieb nach Extraction derselben mit Alkohol als gelbliches, leicht zerreibliches Pulver zurück, das nur noch wenig nach Myrrhe schmeckte und roch. Es löste sich in kaltem, leichter in kochendem Wasser mit Hinterlassung von Unreinigkeiten auf. Die filtrirte Auflösung coagulirte beim Kochen nicht und zeigte mit Jod keine Reaction auf Amylum. Sie wurde von Weingeist getrübt. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab damit einen weissen, im Uebermaafs löslichen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen weissen, im Uebermaafs unlöslichen Niederschlag. Von Bleizucker und Bleiessig wurde sie weifs gefällt; mit Eisenchlorid und Borax entstand darin ein durchsichtiger, gallertartiger Niederschlag. Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Gummi in Schleimsäure und ein wenig Oxalsäure.

Die Myrrhe ist mancherlei Verfälschungen unterworfen. Zuweilen findet sich arabisches oder Senegal-Gummi darunter, welchem durch einen Ueberzug mit Myrrhentinctur Farbe und Geschmack erteilt ist. Diese Verfälschung lässt sich erkennen durch die vollständige Auflöslichkeit des Gummis in Wasser. Eine zweite Verfälschung ist die mit Myrrhoid (s. d. Art.). Diese erkennt man daran, dass der alkoholische Auszug des Myrrhoids durch rauchende Salpetersäure nicht violett gefärbt wird, wie die Tinctur der echten Myrrhe. Beigemengtes Bdelium, welches sonst mit der Myrrhe große Aehnlichkeit hat, verräth sich durch den Mangel derselben Reaction. Wp.

Myrrhenöl	}	s. Myrrhe
Myrrhenharz		
Myrrhin		
Myrrhinsäure		

Myrrhoid nennt Planché eine der Myrrhe (vergl. d. Art.) ähnliche Substanz, welche sich dieser zuweilen beigemengt findet. Sie bildet unregelmäßige, warzige oder gestreifte Thränen und ist entweder braungelb, undurchsichtig, mit graulichem Staube bedeckt, oder braunroth, durchscheinend, glätter und von glasigem Bruche. Der Geruch der Myrrhe fehlt ganz und lässt sich von den Stücken, die ihn durch längeres Liegen bei echter Myrrhe angenommen haben, durch blosses Eintauchen in verdünnten Alkohol entfernen. Der Geschmack ist bitter, scharf pfefferartig und hält lange an.

Das Myrrhoid wird von Wasser klar aufgelöst. Die fast farblose Auflösung setzt jedoch in der Ruhe etwa 3 Proc. einer gelben, weichen Substanz ab, welche sich in Wasser nicht wieder auflöst. Sie schmeckt sehr bitter und scharf, röthet Lackmuspapier und wird durch Alkohol in weissen Flocken gefällt; in der Wärme und im Sonnenlichte wird sie trübe. Beim Abdampfen hinterlässt sie eine gelbe, durchscheinende Substanz, welche sich in kaltem Wasser vollständig wieder auflöst.

Alkohol zieht aus dem Myrrhoid etwa 10 Proc. eines Körpers aus, welchen Planché Myrrhoidin nennt. Was der Alkohol vom Myrrhoid ungelöst lässt, löst sich in Wasser vollkommen und bildet damit eine Mucilago von gröfserer Consistenz als arabisches Gummi. Das Myrrhoidin bleibt beim Abdampfen des alkoholischen Auszugs als ein gelber sehr bitter und scharf schmeckender Körper zurück, welcher Terpentinconsistenz hat und sich in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in Terpentinöl leicht auflöst. Fette Oele wirken nicht darauf ein.

In der Wärme schmilzt das Myrrhoidin, es lässt sich aber nicht entzünden. Die Auflösung desselben in Wasser ist neutral und giebt mit essigsauerm Bleioxyd, salpetersauerm Silberoxyd, Kupfervitriol und Zinnchlorür keine Niederschläge, von Eisenvitriol wird sie getrübt, von Gerbstoff weifs gefällt. In Aetzkali und Ammoniak löst sich das Myrrhoidin; die Lösung wird durch Salpetersäure grün. Salzsäure löst dasselbe mit gelber, später brauner Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser in zähen Flocken gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Myrrhoidin ebenfalls aufgenommen, zugleich aber auch dunkel gefärbt. Wasser schlägt aus der Auflösung dunkle Flocken nieder. Salpetersäure löst das Myrrhoidin ohne Gasentwicklung auf; die Lösung

wird durch wenig Wasser getrübt, durch grössern Zusatz wieder klar.

Der harzartige Körper, welcher sich in der Ruhe aus der Lösung des Myrrhoids in Wasser absetzt, scheint ein Hydrat des Myrrhoidins zu seyn.

Aether zieht aus dem Myrrhoid Spuren einer öligen, Papier befleckenden, harzähnlichen Substanz aus, welche sich aber in Wasser auflöst und demnach auch Myrrhoidin zu seyn scheint. Wp.

Myrrhoidin s. Myrrhoid.

Myrrhol s. Myrrhe.

N.

Nachtschattensäure, Solaninsäure ist eine noch problematische Säure, welche sich, nach Peschier, in allen Nachtschattenarten (*Solanum*) finden soll. Vermuthlich hat er es bei seinen Untersuchungen mit Aepfelsäure zu thun gehabt. Wp.

Nadeleisenerz pflegt man den in nadelförmigen Krystallen auftretenden Brauneisenstein zu nennen. Ein strahlig krystallinischer Brauneisenstein von Oberstein, sogenannter Lepidokrokit, besteht, nach v. Kobell, aus 90,53 Eisenoxyd und 9,47 Wasser; in einem zu deutlichen Krystallen ausgebildeten Nadeleisenerze von der Grube Restoomel bei Lostwithiel in England fand Yorke 89,95 Eisenoxyd, 10,07 Wasser, 0,82 Kieselerde und 0,16 Manganoxyd. Beide Analysen entsprechen sehr nahe der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO}$, welche 89,89 Eisenoxyd und 10,11 Wasser erfordert. Das Nadeleisenerz krystallisirt in rhombischen Säulen von $130^\circ 27'$. Dieselbe Gestalt, nur meist tafelförmig ausgebildet, besitzt der Göthit, welcher, nach v. Kobell, aus 86,35 Eisenoxyd, 11,38 Wasser, 0,51 Manganoxyd, 0,85 Kieselerde und 0,90 Kupferoxyd besteht. Dies entspricht nicht genau der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO}$, sondern eher $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$, wonach die Zusammensetzung 87,74 Eisenoxyd und 12,26 Wasser seyn sollte. Der gewöhnliche Brauneisenstein (brauner Glaskopf) hat die Zusammensetzung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$. Vielleicht dürfte also der Göthit das vermittelnde Glied zwischen diesem und dem Nadeleisenerz ausmachen.

Th. S.

Nadelerz. Das Nadelerz von Beresow in Sibirien besteht, nach Frick's ¹⁾ Analyse, aus 16,61 Schwefel, 36,45 Wismuth, 36,05 Blei und 10,59 Kupfer (99,70), woraus sich die Formel $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 + 2(3\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3)$ ableiten lässt. Es ist dies die Formel des Bournonit, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Sb_2S_3 anstatt Bi_2S_3 auftritt. Da Wismuthglanz, Bi_2S_3 , und Antimonglanz, Sb_2S_3 , isomorph sind, so lässt sich hieraus auf die Isomorphie von Nadelerz und Bournonit schliessen. Ersteres ist bisher nicht in so deutlichen Krystallen vor-

¹⁾ Annalen der Physik, Bd. XXXI, S. 529.