O.

Obergährung s. Gährung.

Oberhefe s. Hefe u. Gährung.

Obsidian (zufolge einer Angabe des Plinius nach einem Römer Obsidius benannt, welcher diesen Stein zuerst aus Aethiopien gebracht haben soll) kann man alle glasigen Laven nennen, seitdem Abig gezeigt hat, dass die eigentlich so genannten — dunkelgefärbten, glasig dichten — Obsidiane, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, von dem schaumig und faserig glasigen Bimsstein (s. d.) nicht wesentlich verschieden sind. Der nähere Nachweis dieser Thatsache liegt in folgenden von Abich[1]) erhaltenen analytischen Resultaten.

	1. (O.)	2. (B.)	3. (B.)	4. (B.)	5. (B.)	6. (O.)
Kieselerde . . .	60,52	60,79	61,08	62,42	62,29	62,70
SiO_3 mit Titansäure	0,66	1,46	1,45	0,74	—	—
Thonerde . . .	19,05	16,43	17,37	14,72	16,89	16,98
Eisenoxyd . . .	4,22	4,26	7,77	6,84	4,15	4,98
Manganoxyd . .	0,33	0,23	0,62	0,18	Spur	0,39
Kalkerde . . .	0,59	0,62	1,46	3,25	1,24	1,77
Talkerde . . .	0,19	0,79	4,02	3,28	0,50	0,82
Natron	10,63	11,25	2,85	4,74	6,21	6,09
Kali	3,50	2,97	1,82	1,55	3,98	4,35
Chlor	0,30	0,53	1,63	2,41	3,89	0,52
Wasser	0,04					0,76
	99,94	99,30	100,09	100,13	99,55	99,36
	(100,03)[2])	(99,33)	(100,07)		(99,15)	

	7. (B.)	8. (B.)	9. (B.)	10. (B.)	11. (B.)	12. (O.)
Kieselerde . . .	62,04	68,11	69,79	73,77	73,70	74,05
SiO_3 mit Titansäure	—	1,23	—	—	—	—
Thonerde . . .	16,55	8,21	12,31	10,83	12,27	12,97
Eisenoxyd . . .	4,43	8,23	4,66	1,80	2,31	2,73
Manganoxyd . .	—	Spur	—	—	—	—
Kalkerde . . .	1,31	0,14	1,68	1,21	0,65	0,12
Talkerde . . .	0,72	0,37	0,68	1,30	0,29	0,28
Natron	6,39	8,32	6,69	4,29	4,52	4,15
Kali	3,66	1,60	2,02	3,90	4,73	5,11
Chlor	3,84	0,70	2,93	2,85	0,31	0,31
Wasser		1,73			1,22	0,22
Kohlenwasserstoff	—	0,66	—	—	—	—
	99,16	99,20	100,00	99,15	100,00	100,00
	(98,94)	(99,30)	(100,76)	(99,95)		(99,94)

[1]) Dessen geologische Beobachtungen über die vulkanischen Erscheinungen, S. 62. Hieraus in Rammelberg's Handwörterb. Supplem. IV, S. 166.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen sind die, den angegebenen Mengen der Bestand-

1. Obsidian von Teneriffa. 2. Schaumiger Bimsstein von Teneriffa. 3. Desgl. von der Insel Ferdinandea. 4. Desgl. vom Vulcan von Arequipa (Bolivia). 5. Desgl. von Ischia. 6. Obsidian von Procida. 7. Schaumiger Bimsstein der Campi Flagraei. 8. Faseriger Bimsstein von Pantellaria. 9. Desgl. von Santorin. 10. Desgl. vom Cotopaxi. 11. Desgl. von Lipari. 12. Obsidian von Lipari.

Die den angeführten Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind bei:

		RO	R_2O_3	SiO_3
1 bis	4 =	1 :	3 :	9
6 und	7 =	1 :	3 :	10
	5 =	1 :	3 :	11
	9 =	1 :	3 :	13
	8 =	1 :	3 :	14
	10 =	1 :	2 :	15
11 und	12 =	1 :	3 :	17.

Wenigstens findet eine Annäherung an diese einfachen Proportionen Statt. Man ersieht daraus, dass, mit Ausnahme des Bimssteins vom Cotopaxi, die analysirten Obsidiane und Bimssteine die Basen RO und R_2O_3 in demselben Verhältnisse enthalten wie die Feldspathe, ja dass einige dieser Mineralien eine mit gewissen Feldspathen ganz oder doch annähernd übereinstimmende Zusammensetzung haben. Es ist nämlich

1 bis 4 = Oligoklas
6 und 7 = Loxoklas (s. Oligoklas)
5 = Oligoklas-Albit (s. Oligoklas).

Dagegen fehlt das Sauerstoff-Verhältniss des Albit und Orthoklas = 1 : 3 : 12, und die Species 9, 8, 11 und 12 sind noch kieselerdereicher als diese beiden Feldspathe. Soviel dürfte aus Abich's Untersuchungen, wie aus den Obsidian- und Bimsstein-Analysen anderer Chemiker (Klaproth, Vauquelin, Berthier, Silliman, Erdmann) mit Sicherheit hervorgehen, dass diese vulcanischen Producte durch Schmelzung feldspathreicher Gebirgsarten entstanden sind. In Betreff der äufseren Verschiedenheit zwischen Obsidian und Bimsstein sagt Abich: »Bimsstein ist ein rein physikalischer Ausdruck für den bald faserigen, bald haarförmigen, bald schaumigen Zustand, den die Glaslaven (Obsidianlaven) der ganzen trachytischen, durch glasigen Feldspath charakterisirten Gesteinsreihe annehmen können.« Ferner bemerkt derselbe Folgendes. »Die Obsidiane geben beim Schmelzen im Platintiegel einen Bimsstein, der ihrem natürlichen um so ähnlicher ist, je ärmer an Kieselerde und je reicher an Alkali sie sind. Alle aber schmelzen, über diesen Punkt erhitzt, zu grünlichen Gläsern zusammen. Nur ganze Stücke quellen mit intensivem weifsen Lichte zur schaumigen Masse auf; das Pulver thut es nicht, sondern färbt sich braun. Der Gewichtsverlust bei dem Aufblähen beträgt nur die Hälfte von dem, welchen das Pulver schon beim blofsen Glühen erleidet, so dass also ein Theil der flüchtigen Stoffe in den Zellen eingeschlossen bleibt. Beim Obsidian und seinem Bimsstein zeigen die Analysen, dass so-

theile entsprechenden Summen. Dass die Summen, wie sie in dem Abich'schen Werke angeführt sind, hiermit in den meisten Fällen nicht stimmen, dürfte wohl auf Druckfehlern beruhen.

wohl die Summe beider Alkalien als auch ihre Differenz ziemlich gleich ist; nur enthält der Bimsstein im Durchschnitt $^1/_3$ Procent weniger Kali als sein Obsidian, welcher 0,46 Proc. mehr Natron enthält. Vielleicht wird also das Aufblähen durch Verflüchtigung von Kali (?) bewirkt und ist eine Entglasung. Aufser Chlor und Wasser sind andere flüchtige Stoffe nur ausnahmsweise vorhanden, und die schwarze Farbe rührt nicht unbedingt von Kohlenstoff-Verbindungen her, da solche Obsidiane ein weifses Pulver geben. Das Chlor, welches ohne Zweifel als Chlornatrium vorhanden ist, kann (durch Wasserzersetzung) als Chlorwasserstoff entweichen, wodurch der Natrongehalt erhöht wird. Das Wasser, da es nur durch Glühen entfernt werden kann, ist chemisch gebunden.« Das Auftreten chemisch gebundenen Wassers in so evident vulcanischen Schmelzproducten, wie Obsidian und Bimsstein, ist eine sehr beachtenswerthe Thatsache, welche es rechtfertigt, dass dem Wasser bei der Bildung der älteren krystallinischen Silicat-Gesteine eine Rolle beigelegt wird (s. Granit, Bd. III, Seite 685 — 689).

Der Obsidian kommt theils in grofsen derben Massen (vulcanischen Strömen), theils in Kugeln und in stumpfkantigen oder rundlichen Körnern und Geröllen vor. Er hat vollkommen muschligen Bruch und überhaupt den Habitus eines meist schwarz, grünlich schwarz oder grau gefärbten Glases. Härte zwischen der des Feldspaths und Quarzes schwankend. Specif. Gew. = 2,41 — 2,57. Die Eigenschaften des Bimssteines weichen von denen des Obsidians nur durch die gedachte physische Gestalt des ersteren ab. — Aufser den eben genannten Fundstätten beider Mineralien ist besonders noch Island zu erwähnen.

Th. S.

Obstäther nennt Trautwein ein Product, welches er erhielt, indem er Fuselöl mit Braunstein und Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirte. Das ätherartige Product soll Amylaldehyd seyn (vielleicht mit valeriansaurem Amyloxyd gemengt); es zeigt einen ausgezeichneten Obstgeruch, der nach einiger Zeit in den der Valeriansäure übergeht. Wenn auch darnach vermuthet werden kann, dass es wirklich Amylaldehyd ist, so spricht dagegen sein Verhalten gegen kaustisches Kali, das es nicht verändert; wie es sich gegen Silbersalz verhält, ist nicht geprüft.

Es ist bekannt, dass verschiedene Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen einen eigenthümlichen Obstgeruch haben; man hat in neuerer Zeit Lösungen solcher Verbindungen in 8 bis 12 Theilen Alkohol als »künstliche Fruchtessenzen« benutzt; eine solche weingeistige Lösung von buttersaurem Aethyloxyd ist Ananasessenz, von valeriansaurem Amyloxyd ist Aepfelessenz; die Lösung von essigsaurem Amyloxyd mit wenig essigsaurem Aethyloxyd giebt Bergamottbirnenessenz, die des pelargonsauren Aethyloxyds giebt (nach Wagner) Quittenessenz. Ob die Früchte die genannten Verbindungen wirklich enthalten, ist noch nicht durch den Versuch erwiesen.

Fe.

Obstessig (Fruchtessig zum Theil). Durch die sogenannte saure Gährung aus Obstwein oder Cider dargestellter Essig; er ist meistens schwach gelb gefärbt, zeigt einen vom Weinessig verschiedenen Geruch, enthält die extractiven Bestandtheile des Obstweins, namentlich Aepfelsäure und Citronensäure; es fehlt der Weinsteingehalt des

Weinessigs (vergl. d. Art. Essigfabrikation, Bd. II, S. 985 und 1010). *Fe.*

Obstwein s. Most u. Wein.

Obstzucker s. Fruchtzucker u. Traubenzucker.

Ocher, Ocker (ὤχρα, von ὠχρος, schmutzig gelb, röthlich) nennt man zunächst diejenigen natürlich vorkommenden pulverförmigen oder doch leicht zerreiblichen Mineralstoffe, welche jene Farbe an sich tragen, wie dies besonders beim Eisenocher (s. d.) der Fall ist. Später hat man diese Benennung auch auf anders gefärbte metallische Fossilien von erdiger Beschaffenheit ausgedehnt, wie Molybdänocher, Nickelocher, Uranocher, Wismuthocher (s. d.). Alle Ocherarten sind Verwitterungs- oder jedenfalls Zersetzungs-Producte metallischer Mineralien. Viele derselben, wie namentlich manche Eisenocher, treten nicht rein auf, sondern enthalten verschiedene Substanzen in mechanischer Beimengung, wodurch die verschiedenen Nüancen ihrer Farbe bedingt werden. Mehrere Ocherarten werden als Malerfarben benutzt. *Th. S.*

Ochran, syn. mit Bol.

Ochroit nannte Klapproth den Cerit (s. d.) wegen der Eigenschaft desselben, durch Glühen seine dunkle Farbe in eine licht ockergelbe umzuändern. *Th. S.*

Ochroiterde s. Ceriumoxyd Bd. II, S. 115.

Ocoteaöl, Ocoteacamphor, syn. mit Lorbeeröl-Camphor.

Ocubawachs ist ein brasilianisches Pflanzenwachs; es besteht (nach Lewy) aus 74,0 Kohlenstoff, 11,3 Wasserstoff und 14,7 Sauerstoff; eine Formel lässt sich aus dieser Elementaranalyse nicht berechnen, da keine Verbindung dargestellt und überhaupt gar nicht nachgewiesen ist, ob dasselbe nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen sey. Das Wachs stammt von einer *Myristica*, nach Adolf Brongniart, entweder von *M. ocuba* Humb. et Bonpl., oder *M. officinalis* Mart., oder von *M. sebifera* Swartz (*Viola sebifera* Aublet). Der Strauch wächst in der Provinz Para (wahrscheinlich auch im französischen Guyana); er findet sich dort namentlich in morastigen Gegenden, besonders an den Ufern des Amazonenflusses und seiner zahlreichen Nebenflüsse; er ist in Peru so häufig, dass man dort (nach Ligaud) die Monate Januar bis März mit der Ernte der Früchte beschäftigt ist. Die Frucht hat die Gestalt und die Gröfse einer Flintenkugel; der Fruchtkern ist in einer dicken, schön rothen Schale eingeschlossen. Das Wachs wird aus den geschälten und zerstofsenen Kernen durch Auskochen mit Wasser erhalten; man erhält aus 100 Theilen Kerne 18 bis 19 Theile Wachs. Das Ocubawachs gleicht im Aeufseren dem gewöhnlichen Bienenwachs, es ist weifslich gelb, schmilzt bei 36°, und löst sich in siedendem Weingeist. Es lässt sich leicht bleichen und wird dann vollkommen weifs. Es wird in Belem, der Hauptstadt von Para, in grofser Menge zur Fabrikation von Kerzen verwendet. *Fe.*

Octoedrit s. Anatas Bd. I, S. 402.

Odmyl (abgeleitet von ὀδμή, der Geruch) nennt Anderson [1]) das hypothetische Radical eines von ihm entdeckten schwefelhaltigen Oeles; diesem selbst giebt er den Namen: Schwefelodmyl.

Das Schwefelodmyl, $C_8 H_8 S_2$, entsteht bei der Destillation ölsäurehaltiger Fette mit Schwefel, ist im reinen Zustand nicht analysirt; wahrscheinlich ist es das aus der Quecksilberverbindung (s. u.) durch Schwefelwasserstoff abscheidbare, helle farblose Oel, welches einen widrigen an gewisse Umbelliferen erinnerden Geruch besitzt, auf Wasser schwimmt und in weingeistiger Lösung mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid die unten beschriebenen Niederschläge bildet. Gemengt mit anderen Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen erhält man dasselbe auf folgende Weise: Oelsäure oder oleïnhaltigen Fette (Anderson benutzte hauptsächtlich Leinöl) werden mit Schwefel in einem geräumigen Kolben, in dessen Hals eine gerade, bis in den Bauch reichende und eine zweite einfach gebogene unterhalb des Korkes mündende Glasröhre eingefügt ist, so erhitzt, dass durch die gerade Röhre allmälig kleine Stückchen Schwefel zugeworfen, die aus dem gebogenen Rohr entweichenden Dämpfe aber durch einen Kühlapparat in eine Vorlage und von da in ein zweites Gefäfs mit Weingeist geleitet werden. Bei der Rectification des dunkelröthlichbraunen Destillats geht anfänglich ein vollkommen durchsichtiges, farbloses, leicht bewegliches Oel, von starkem, äufserst widrigem Knoblauchgeruch über; dasselbe ist leichter als Wasser, darin wenig löslich, wird reichlich von Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen gelöst; es beginnt bei 72° zu sieden, aber ununterbrochen steigt das Thermometer bis auf 180°, und es war Anderson nicht möglich, durch fractionirte Destillation ein ungemengtes Product zu erlangen. — Der flüchtigere Theil enthielt 75,03 Proc. Kohlenstoff und 12,20 Proc. Wasserstoff, eine Portion von höherem Siedpunkt gab 79,95 Proc. Kohlenstoff und 12,75 Proc. Wasserstoff.

Rauchende Salpetersäure oxydirt den Schwefel des Oeles zu Schwefelsäure. — Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der weingeistigen Lösung eine leichte Trübung und giebt beim Kochen einen Niederschlag von Schwefelmetall. — Essigsaures Bleioxyd zeigt dieselben Erscheinungen.

Verbindungen des Schwefelodmyls: 1) mit Quecksilberchlorid: Schwefelchlorquecksilberodmyl. Formel: $(C_8 H_8 S_2 + Hg_2 Cl_2) + (C_8 H_8 S_2 + Hg_2 S)$.

Die Verbindung wird dargestellt durch Vermischen einer weingeistigen Lösung des Oeles mit Quecksilberchlorid; nachdem der weifse Niederschlag auf dem Filter mit Aether bis zur Entfernung des anhängenden Oels gewaschen ist, wird er in kochendem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten ein weifses krystallinisches Pulver von Perlmutterglanz sich ausscheidet. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint dieses aus sechsseitigen Tafeln bestehend, welche wegen Abrundung zweier gegenüberliegender Ecken an die Gestalt der Fassdauben erinnern. Auch nach längerem Auswaschen mit Aether besitzt das Pulver noch einen schwachen ekelerregenden Geruch, der beim Erwärmen stärker hervortritt, reizt zum Niesen, ist unlöslich in Wasser und wird davon nur

[1]) Journal für prakt. Chem. XLII, S. 1.

schwer befeuchtet, löst sich kaum in Aether und kaltem Weingeist, wenig in (mehreren hundert Theilen) kochendem Alkohol und Terpentinöl, leichter in Steinkohlenöl. Bei stärkerem Erhitzen liefert es ein eigenthümliches Oel; mit Aetzkali übergossen gelbes Quecksilberoxyd; in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, schwarzes Schwefelquecksilber und ein Oel, das reines Schwefelodmyl zu seyn scheint und oben beschrieben worden ist.

2) Mit Platinchlorid: Schwefelchlorplatinodmyl; Formel: $(C_8H_8S_2 + PtCl_2) + (C_8H_8S_2 + PtS)$.

Anderson erhielt diese Verbindung aus dem leichter flüchtigen Oel durch Vermischen der weingeistigen Lösung mit Platinchlorid; die sogleich entstehende Trübung verstärkte sich allmälig zum Niederschlag, der von schön schwefelgelber Farbe, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol war, beim Erhitzen dasselbe übelriechende Oel als die Quecksilberverbindung unter Schwärzung und Hinterlassung von Schwefelplatin lieferte und sich mit Schwefelammonium in ein braunes Pulver verwandelte.

Ob dieses Product eine reine ungemengte Verbindung war, oder ob die gefundenen Zahlen nur zufällig auf eine der Quecksilberverbindung entsprechende Formel sich zurückführen lassen, hat Anderson noch nicht ergründet — letztere Vermuthung wird durch den Umstand unterstützt, dass Oelportionen von 140° bis 180° Siedepunkt orangefarbene Platinniederschläge erzeugten, welche 49,00 bis 49,51 und 49,66 Proc. Platin enthielten und dass die Niederschläge der nächstflüchtigeren Oelportionen verhältnissmäfsig ärmer an Platin waren.

Weitere Verbindungen des Odmyls sind nicht bekannt, und es dürfte darum gewagt seyn, schon jetzt eine rationelle Formel für dasselbe und seine Verbindungen zu entwerfen; nach den Formeln von Anderson, die sich auf wenig mehr als eine Analyse der Quecksilberverbindung stützen, sieht man nicht ein, wie aus der Verbindung $C_8H_8S_2$ und Quecksilberchlorid die Verbindung $C_{16}H_{16}S_5Hg_4Cl_2$ und aus dieser durch Schwefelwasserstoff wiederum Schwefelodmyl entstehen soll. Wegen der Aehnlichkeit, welche zwischen dem in Rede stehenden Destillationsproduct und den Allylverbindungen stattfindet, und auf welche bereits Anderson selbst aufmerksam gemacht hat, giebt Löwig [1]) dem Odmyl die Formel: C_8H_7, dem Schwefelodmyl, das er Odmylschwefelwasserstoff nennt, die Formel: $C_8H_7S + HS$, der Quecksilberverbindung die Formel: $(C_8H_7S_2 + 2HgCl) + C_8H_7S + 2HgS)$, der Platinverbindung die Formel: $(C_8H_7S_2 + PtCl_2) + (C_8H_7S + PtS_2)$.

Auch diese Formeln sind schwierig von einander abzuleiten, wenn man nicht noch die Summe der Schwefelatome auf 4 herabsetzt.

Laurent [2]) stellt die Formeln $C_8H_9ClHg_2S_2$ und $C_8H_9ClPtS_2$ als den Analysen und Reactionen angemessener auf. *Ml.*

Odorin s. Thieröl.

Oefen. Es sollen hier nur diejenigen Oefen näher beschrieben werden, welche in den Laboratorien des Chemikers eine häu-

---

[1]) Löwig, Grundriss der organ. Chemie. (Braunschweig 1852) S. 152.
[2]) Journal für prakt. Chem. LI. S. 243.

fige Anwendung finden. Die Oefen zu technischen Zwecken, meist nur für eine specielle Operation eigens construirt, sind in den Artikeln, welche über den Gegenstand handeln, zu dessen Darstellung sie benutzt werden, genau beschrieben und abgebildet, z. B. der Kaliumofen in dem Art. Kalium, der Hohofen im Art. Eisen u. s. w.

1) Tragbare Oefen. Man bedarf häufig kleiner Oefen, um auf Holzkohlen Abdampfungen, Destillationen u. s. w. vorzunehmen. Es eignen sich hierzu Graphittiegel, die man von beliebiger Gröfse überall erhalten kann, recht gut. Man schneidet unten am Fufse mit der Stichsäge ein parallelepipedisches Stück aus, von etwa 1 — $1^1/_2$ Zoll Höhe und $^1/_3$ — $^1/_4$ des Tiegel Umfang, legt einen runden Rost von solcher Gröfse in den Tiegel, dass bis zu dem oberen Rande noch genügender Raum für die erforderlichen Kohlen bleibt, umgiebt den oberen und unteren Rand des Tiegels mit Reifen von starkem Eisenblech und verbindet diese durch einige senkrechte Streifen desselben Bleches. Die Luft tritt durch die eingeschnittene Oeffnung unter den Rost und der Zug kann durch theilweises oder ganzes Einsetzen des ausgeschnittenen Tiegelstückes vermindert oder ganz gehemmt werden. Wer alte Graphittiegel z. B. in Münzwerkstätten, zu kaufen Gelegenheit hat, kann sehr billig gute Oefen auf diese Weise darstellen; an anderen Orten verfertigen auch die Töpfer ähnliche Oefen, Fig. 32, die noch über dem Roste mit einer kleinen Oeffnung zum Nachlegen von Kohlen versehen sind und deren Haltbarkeit man ebenfalls durch Binden mit Eisenblechstreifen oder starkem Draht zu vermehren strebt. Aber sie zerspringen meist sehr bald so stark, dass sie noch viel rascher als die Graphittiegel zerfallen. Man hat daher jetzt gewöhnlich gusseiserne Oefen zu diesem Zweck. Diese sind zwar dauerhaft, strahlen aber viel Wärme aus, was theils lästig, theils brennmaterialraubend ist. Vergebens würde man versuchen, die ziemlich glatte Innenseite mit Thon zu beschlagen, um die gerügten Uebelstände zu vermeiden, der Thon würde immer wieder abspringen. Deshalb verfertigt man die Oefen aus starkem Eisenblech, wie beistehende Fig. 33 zeigt. Der obere Rand wird nach Innen 1 Zoll breit rechtwinklig umgefalzt, ebenso die Ränder um die Thüren herum und die Ränder der Thüren selbst. Alle 4 Zoll Entfernung auf der ganzen Fläche des Ofens, wird das Eisenblech durchbohrt und ein, nach Innen einen schwachen Zoll vorragender Eisenstift festgenietet; die einzelnen an ihrem inneren Ende geschlitzten Stifte verbindet man netzartig durch Eisendrähte, welche man in die Schlitzen festklemmt. Man drückt nun feuerfesten Thon, der mit erbsengrofsen Stücken Chamottesteinen, soviel als möglich, vermengt wurde, gleichmäfsig zwischen die Ofenwand und das Drahtnetz ein

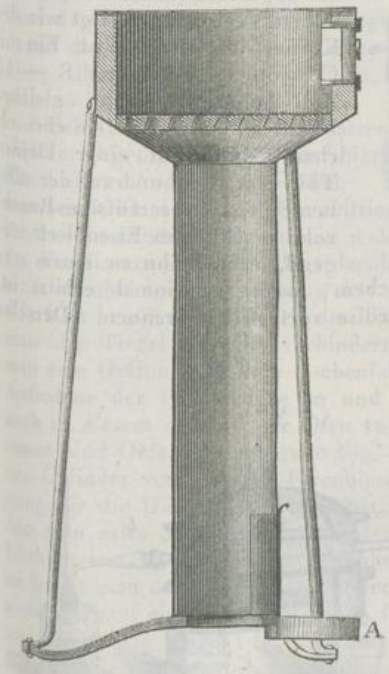
Fig. 32.

Fig. 33.

und bedeckt dieses etwa noch einen Viertelzoll dick mit derselben Masse so, dass die etwas über einen Zoll dicke Thonauskleidung nichts mehr von dem Draht oder den Stiften im Inneren des Ofens sehen lässt. Diese Oefen, welche Luhme in Berlin zuerst anfertigen liefs und nach dem sie genannt zu werden pflegen, haben nur den Nachtheil, dass sie stark durch Rost leiden und zwar desto mehr, je weniger sie gebraucht werden. Von aufsen kann man sie durch Anstrich mit Sell'schen Steinkohlentheerlack einigermaafsen schützen, der nur, wenn sie zu Schmelzungen benutzt werden, die lange dauern, durch die allmälig durchdringende Hitze leidet und dann zu erneuern ist. Aber der Thon im Inneren condensirt alle Arten von Dämpfen und das Blech rostet von dort aus allmälig durch; ein fortwährend im Laboratorium stehender und nicht immer gebrauchter Ofen hält jedoch leicht 12 und mehr Jahre lang.

Recht bequem und zweckmäfsig ist der in Fig. 34 abgebildete Ofen. Ein dem eben beschriebenen in seinem Feurungsraum ganz gleicher Ofen, der von drei etwa 3 Fufs langen, unten durch einen Triangel verbundenen Eisenstangen getragen wird, dessen Aschenfall aber zu einer, bis fast zur Erde reichenden 6 Zoll weiten Röhre verlängert ist, bietet folgende Vortheile. Er besitzt an und für sich eine in den meisten Fällen bequeme Höhe und hat einen lebhafteren Zug als alle vorhergehend beschriebenen, indem der unten in den röhrenförmigen Aschenfall eintretende Luftstrom hier erwärmt wird, theils beim Hinüberstreichen über die mit glühenden Kohlenstückchen vermengte niedergefallene Asche, theils in der Röhre, welche durch Strahlung und directe Leitung erhitzt ist. Um auch anderes Feuermaterial als Holzkohle anwenden zu können, ohne durch den Rauch belästigt zu werden, hat man den in Fig. 35 (s. f. S.) gezeichneten Ofen construirt. Man muss aber in der Lage seyn, sein Rauchrohr in einen Schornstein zu führen oder dasselbe 6 — 8 Fufs lang senkrecht verlängert ins Freie zu leiten. Da sich Holz, Torf, Steinkohlen gleich gut in solchen Oefen verwenden lassen und beide letztere weit billiger als die Holzkohlen zu stehen kommen, so mag man mit Recht von dem nicht unbedeutenden Verlust an Wärme absehen, der durch das rasche Abziehen derselben nach dem Rauchrohre und ihre geringe Wirkung gegen die aufgesetzte Schale, Kessel u. s. w. entsteht.

Fig. 34.



Um die kleinen tragbaren Oefen zu Schmelzungen in Tiegeln und Retorten benutzen zu können, bedürfen sie einer gröfseren Höhe des Feuerraums und vermehrten Zuges. Die Oefen aus Graphittiegeln bieten dazu leicht Gelegenheit; man darf nur den Boden eines zweiten, gleich grofsen Tiegels abschneiden und die oberen Ränder beider Tiegel aufeinander setzen. Fig. 36 zeigt einen zusammengesetzten Thonofen, dessen Zug man noch durch Aufstecken eines Blechrohres von 3 bis 4 Fufs Länge sehr vermehren kann. Der Luhme'sche Ofen hat ganz dieselben Theile, wie der abgebildete Thonofen, in derselben Weise angefertigt wie der Körper des Ofens selbst. Ein mit Chamotte ausgefütteter 8 — 10 Zoll hoher Ring von gleicher Weite mit dem Ofen, ein ebensolcher Conus mit einer kleinen Thür versehen und auf der offenen Spitze ein vierfüfsiges Rauchrohr aus blofsem Eisenblech tragend, machen ihn zu einem sehr wirksamen Schmelzofen, in welchem, wenn er einmal erhitzt ist, selbst Coáks von 1 — $1^1/_2$ Zoll Gröfse vortrefflich brennen. Derselbe

Fig. 35.

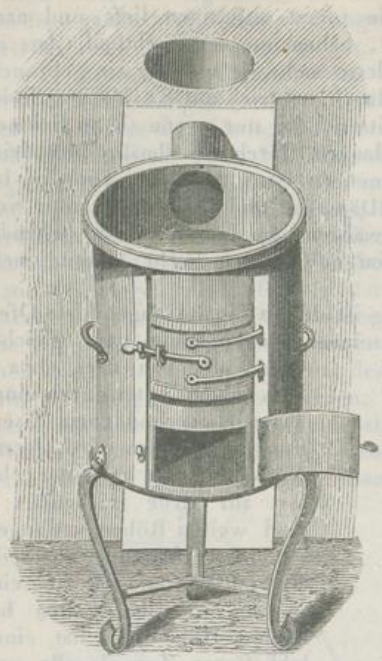
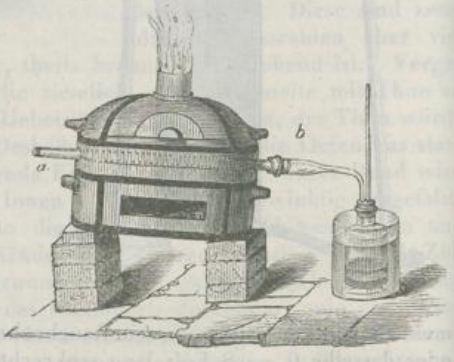


Fig. 36.

Fig. 37.



Ofen besitzt zwei kleine Thürchen unmittelbar oberhalb der Traggriffe, Fig. 33 *c*, welche dazu dienen, um eine Porcellanröhre oder einen Flintenlauf durch das Feuer stecken zu können, falls man die Erhitzung eines solchen beabsichtigt. Zweckmäfsiger hierzu sind längliche Oefen wie Fig. 37 zeigt, da in den runden Oefen nur ein zu kurzes Röhren-

stück erhitzt werden kann, auch der Rost meist zu weit entfernt liegt, somit unnützer Kohlenverbrauch entsteht.

Für Destillationen im Sandbade ist wiederum der Luhme'sche Ofen vortrefflich eingerichtet. Man setzt auf den eigentlichen Ofen einen Ring von Eisenblech, Fig. 38, und hängt in diesen die Capelle Fig. 39 ein. Zwischen ersterem und letzterer bleibt ein etwa $^3/_4$ Zoll breiter, ringförmiger Raum frei, der den Verbrennungsproducten gestattet, aufzusteigen und durch die Oeffnungen *g g* auf dem Capellenrande zu entweichen.

Fig. 38.

Fig. 39.

Sollte die Wärme zu grofs werden, so lässt sich dieselbe durch theilweises oder völliges Verschliefsen der Oeffnungen sehr mäfsigen. Um auch den oberen Theil der Retorte warm zu erhalten und die Condensirung der Dämpfe zu vermeiden, hat man noch einen, Fig 38 ähnlichen, etwas kleineren, an der unteren Seite mit einer Blechscheibe geschlossenen Ring von Eisenblech, der nicht mit Chamotte ausgefüttert wird. Diesen Deckel stülpt man über die eingesetzte Retorte und verhindert dadurch das Entweichen der äufseren Wärme. Der Retortenhals findet unter allen Umständen reichlichen Raum in den Ausschnitten der Capelle und des Deckels.

Sehr hohe Temperaturen lassen sich jedoch mit allen diesen Oefen nicht erzeugen und man bedarf hierzu entweder Schmelzöfen mit langen Rauchröhren oder Gebläseöfen. Den einfachsten Gebläseofen erhält man wiederum aus einem Graphittiegel; man schneidet dicht über dem Boden ein rundes Loch ein, in welches die Düse des Blasebalges oder des Ventilators gut passt, legt darüber einen Rost, auf den man einen nicht zu niedrigen Tiegelfufs stellt, um den Tiegel selbst mitten in die Gluth zu bringen. Bedecken des Tiegelfufses mit Holzkohlenpulver, ehe man den Tiegel aufstellt, verhindert das Zusammenschmelzen. Bringt man eine Oeffnung in dem Aschenfall des Luhme'schen Ofens für die Aufnahme der Gebläsedüse an und schliefst die Aschenthüre, so ist auch zu diesem Zwecke der Ofen vollkommen brauchbar. Noch wirksamer sind Oefen, welche wie Fig. 40 (s. f. S.) construirt sind. In einen Cylinder von starkem Eisenblech, der an seinem Boden eine Oeffnung für die Düse des Gebläses hat, wird ein Graphittiegel eingehängt, den man etwa 3 Zoll hoch von der inneren Bodenfläche mit 6 bis 8 Löchern von $^1/_2$ Zoll Weite durchbohrt. Bedarf man gröfserer Oefen, so fertigt man den äufseren Cylinder von um so stärkerem Sturzblech, nietet obenauf einen starken, nach Innen ragenden Ring von Gusseisen und hängt, wie Fig. 41 (s. f. S.) zeigt, einen etwas conischen, mit einer 2 Zoll dicken Lage von Chamotte ausgekleideten Cylinder ein (Sefström'scher Ofen). Dieser wird zweckmäfsig mit einem Drahtnetz, wie oben genau bei dem Luhme'schen Ofen beschrieben, zur Festhaltung der Chamotte versehen, diese aber aus ganz feuerfestem Thon, mit möglichst viel Stückchen schon gebrannten Thones gemengt, angefertigt, langsam getrocknet und langsam erhitzt. In die 8 Oeffnungen sind 2 Zoll lange eiserne Röhrchen von $^1/_2$ Zoll innerer Weite und mindestens halbzölliger Wandstärke eingenietet. Sie dürfen nicht über den Thon vorragen. Sollte der Schluss der Cylinder an dem oberen Ringe nicht mehr ganz genügen, so beschmiert man diesen vor dem

Einsetzen des inneren Cylinders mit geschlemmtem Thon, dem etwas Kuhhaare beigemengt sind.

Fig. 40.

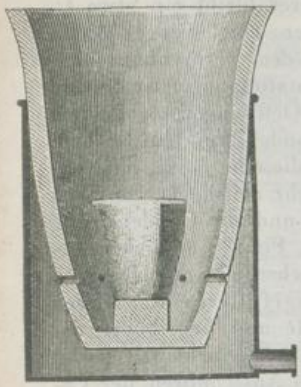
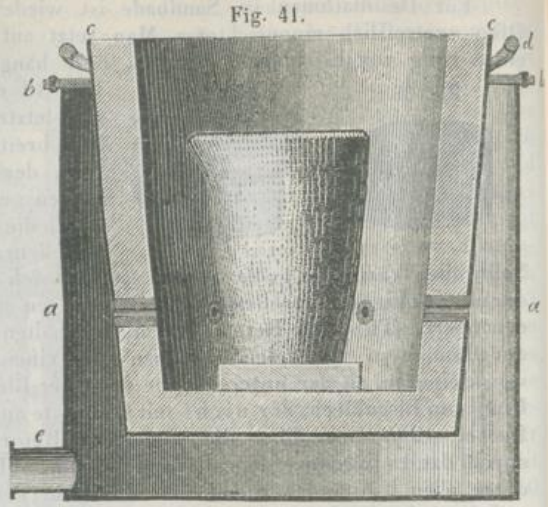
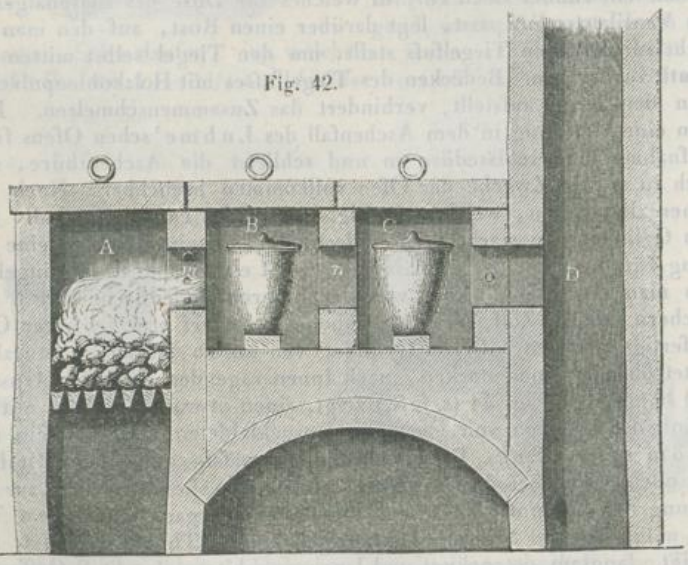


Fig. 41.



2) Feststehende Oefen. Wo dieselbe Schmelzoperation häufig und öfter nach einander wiederholt zu werden pflegt, ist beistehend gezeichneter Flammofen, Fig. 42, von der besten Wirkung. Er ist ganz aus Chamottestei-

Fig. 42.



nen gebaut, die mit feuerfestem Thon verbunden sind. Man muss starkflammendes Brennmaterial anwenden. Durch die senkrechte Oeffnung *m* gelangt die Stichflamme des in *A* angehäuften Brennmaterials zu dem Tiegel *B*, umspült diesen und erhitzt noch lebhaft den ebenso gestellten

Tiegel *C*, indem sie durch den Schlitz *n* auf diesen geleitet wird. Nach genügendem Schmelzen des Inhaltes von *B* kann, wenn nöthig, *C* leicht an die Stelle jenes gehoben und in *C* ein neubeschickter Tiegel vorgewärmt werden. Man hat von der Hitze bei diesen Oefen aufserordentlich wenig zu leiden. Durch Anbringung einiger Oeffnungen, welche Luft bei *m* zulassen, aber auch beliebig verschlossen werden können, wird die Flamme ganz rufsfrei erhalten, wobei man sich nur, der Abkühlung halber, vor zu grofser Luftzufuhr zu hüten hat. Beistehende Fig. 43

Fig. 43.

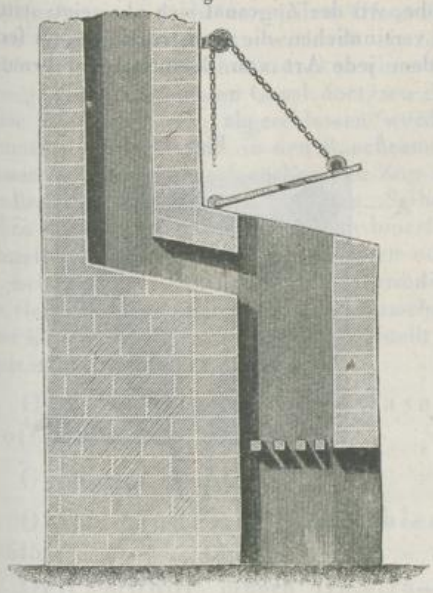


Fig. 44.

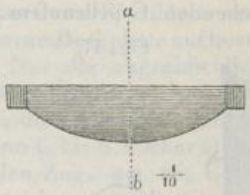


Fig. 45.

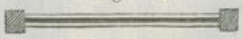


Fig. 46.

zeigt einen Schmelzofen mit Rost, wie man denselben fast in allen Laboratorien vorfindet. Die Roststäbe haben am zweckmäfsigsten beistehende Form, Fig. 44, 45 und 46, Fischbauchform genannt, und werden mit ihren quadratischen Enden auf starke quadratische Eisenstäbe, welche längs der Vorder- und Hinterwand des Ofens liegen, dicht aneinander aufgelegt. Der richtige Abstand der Roststäbe von einander wird dadurch erhalten, dass die quadratischen Enden auf jeder Seite den eigentlichen Roststab um die Hälfte seiner Breite überragen. Die obere Fläche ist mit einer Rinne versehen, auf der sich Asche sammelt, welche die unmittelbare Berührung mit den Kohlen und dadurch die Erhitzung der Stäbe vermindert, was aufserdem durch die grofse Höhe und Dünne der Stäbe, zwischen denen sich fortwährend die kalte Luft hindurchdrängt, erreicht wird. Es bedingt dies die grofse Dauer solcher Rosten, ihr verhältnissmäfsig geringes Gewicht bei grofser Tragkraft, die vollständige Verzehrung des Brennmaterials, welches nicht in gröfseren Stücken durch die engen Schlitzen hindurchfallen kann und bei der grofsen Anzahl der Zwischenräume doch überall genügend mit Luft in Berührung gelangt. Ist die vordere Stange, auf der die Roststäbe ruhen, seitlich aus dem Ofen ausziehbar, so kann man nach vollendeter Operation leicht den Rost mit

allem Brennmaterial in den Aschenfall stürzen lassen, durch Abschluss des Luftzutritts letzteres ersticken und vor nutzlosem Verbrauch bewahren. Gegen die Form der Zeichnung des Ofens lässt sich mit Recht einwenden, dass die vordere Wand nutzlos erhöht ist. Man thut besser, drei Steine weniger aufzumauern, so dass sie nur eben die Höhe hat, wie die untere Fläche des nach dem Schornstein führenden Zugcanals. Die aufliegende Deckplatte hat deswegen doch nicht allzuviel von der Hitze zu leiden. Es ist aber sehr unbequem, in dem nutzlos tiefen Ofen zu arbeiten, den Tiegel herauszuheben u. s. w. Genügende Erhitzung findet doch nur bis zu der Höhe, wo der Zugcanal sich abzweigt, statt.

Die Figuren 47 und 48 versinnlichen die Construction eines feststehenden Capellenofens, in dem jede Art von Brennmaterial benutzt

Fig. 47.

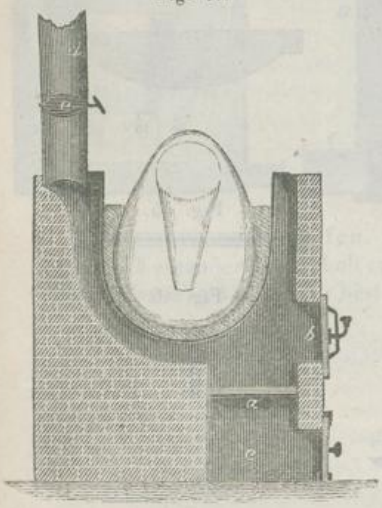
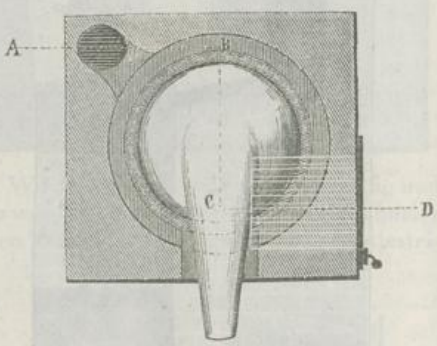


Fig. 48.



werden kann. Es ist hierbei vor Allem zu bemerken, dass der Rost stets diametral der Rauchröhre entgegen angelegt werden muss, wie die weifsen Striche bei *D* in Fig. 48 deutlich zeigen. Hierdurch wird die Flamme gezwungen, vorzüglich den Capellenboden zu treffen und nicht nur an der einen Seite der Capelle in die Höhe zu ziehen, wie der Fall seyn würde, wenn der Rost senkrecht darunter gelegt wäre. Auf guten Schluss der Aschenthür und der Heizöffnung ist zu sehen, weil man dadurch die Wirkung des Feuers vollständig regeln kann. Oeffnet man die Aschenfallthür und die Rauchröhrenklappe vollständig, so erhält man den lebhaftesten Zug, den man durch Stellung der Klappe nach Belieben mäfsigen kann. Schliefst man Klappe und Aschenfall, so wird die vorhandene Wärme bestmöglichst zusammengehalten. Oeffnet man nur die Klappe, so mindert sich allmälig die Wärme, öffnet man zugleich die Heizthür und lässt die Aschenfallthür geschlossen, so kühlt der über dem Feuer eintretende kalte Lufstrom, indem er den Boden der Capelle bestreicht, ehe er nach dem Rauchrohr gelangt, diese sehr rasch ab.

Wenn in einem Laboratorium genügender Raum vorhanden ist, so erscheint es sehr bequem, an eine Wand einen langen Heerd zu bauen,

in dem man Oefen von verschiedenem Durchmesser und Tiefe anbringt. Letztere kann leicht verändert werden, wenn man einige Löcher in den Ofencylinder so anbringt, dass zwei Quadrateisen eingeschoben werden können, auf welche dann der Rost gelegt wird. Die Oberfläche des Heerdes bedeckt man mit gusseisernen Platten, welche Löcher von der Gröfse der Ofenschachte haben, und legt an der Wand her längs der Mauer einen im Lichten 6 Zoll hoch und breiten Canal, der in eine russische Röhre mündet von 8 Zoll Lichtem Querschnitt. In den horizontalen Kanal münden alle Oefen dadurch, dass man unter der eisernen Deckplatte einen Stein von jedem Ofenschacht an bis zu dem horizontalen Canal fehlen lässt, wodurch ein 3 Zoll hoher, 6 Zoll langer Fuchs entsteht. Durch Einstecken eines Schiebers von Eisenblech vor dem grofsen horizontalen Canal dort, wo die eiserne Deckplatte aufhört, kann jeder der Oefen abgeschlossen werden. Nur die augenblicklich benutzten münden dann in den Rauchcanal, die unbenutzten, oder als Casserolen dienenden schwächen den Zug nicht, die Oefen gestatten jedes Brennmaterial darin zu benutzen. Selbst wenn 6 bis 8 solcher Oefen neben einander liegen, erhält man hinreichenden Zug, um mit Coaks schmelzen zu können, wenn nur einer oder zwei benutzt, die übrigen abgeschlossen werden. Der ganze Heerd dient als bequemer Tisch, wenn die Oefen durch aufgelegte flache Gussscheiben verdeckt sind, auf dem man alle Aparate u. s. w. bequem aufstellt, und somit wenig nutzbaren Platz raubt. *V.*

Oel des ölbildenden Gases s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 553.

Oelbad s. Bad.

Oelbildendes Gas s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 545.

Oelcamphor nennen Gmelin und Andere den festen Bestandtheil, welcher sich aus ätherischen Oelen abscheidet, entweder durch Abkühlen oder durch Einwirkung der Luft. Berzelius nennt den festen Theil der ätherischen Oele Stearopten. *Fe.*

Oele. Mit diesem Namen bezeichnet man eine grofse Reihe indifferenter organischer Verbindungen, welche folgende Eigenschaften haben: sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, haben eine mehr oder weniger dickliche Consistenz und lösen sich in Wasser entweder gar nicht oder nur in geringer Menge. Dagegen lösen sie sich in Alkohol mehr oder weniger leicht, in Aether meistens sehr leicht und in jedem Verhältnisse; sie entzünden sich in höherer Temperatur an der Luft und brennen entweder für sich oder mittelst eines Dochtes mit mehr oder weniger rufsender Flamme. Im Uebrigen zerfallen die Oele in zwei grofse Classen, nämlich in fette und in flüchtige, ätherische, wesentliche oder destillirte Oele.

Die fetten Oele zeichnen sich durch eine grofse Gleichartigkeit der chemischen Constitution aus, insofern sie nämlich meistentheils Verbindungen der sogenannten fetten Säuren mit Lipyloxyd oder einem anderen entsprechenden organischen Oxyde sind. Von den Säuren kommen gewöhnlich mehrere in einem Oele vor und bilden mit dem Lipyloxyde die unter den Namen Stearin, Margarin etc. bekannten Körper. Bei

der Einwirkung starker Basen verseifen sich die fetten Oele, d. h. die Basen verbinden sich mit den in ihnen enthaltenen Säuren und das Lipyloxyd wird frei, wobei es zugleich eine gewisse Menge Wasser bildet. Aufserdem stimmen alle fetten Oele darin überein, dass sie nicht flüchtig sind und ohne Zersetzung nicht destillirt werden können. Hierdurch und durch das mit der Gleichartigkeit der Constitution zusammenhängende Verhalten gegen Basen unterscheiden sie sich hauptsächtlich von den flüchtigen Oelen.

Das Nähere über Vorkommen, Darstellung und Verhalten der fetten Oele findet sich in dem Artikel Fette Bd. III, S. 91. Es mag hier nur noch Einiges über Reinigung, Verfälschung und Prüfung derselben Platz finden.

Moss[1]) hat eine sehr einfache Methode angegeben, verschiedene fette Oele von den sie nach dem Pressen gewöhnlich verunreinigenden Beimischungen zu befreien. Man erhitzt sie nämlich einige Stunden in einem Kessel, der genau in einen anderen hineinpasst, mittelst Wasserdampfes, wodurch die fremdartigen Stoffe als Schaum emporsteigen und dann abgenommen werden können. Beide Kessel werden gut verschlossen und an den Deckeln mit Oeffnungen zum Eintragen der Flüssigkeit und mit Sicherheitsventilen versehen.

Verfälschungen eines Oels mit einem anderen wohlfeileren kommen öfters vor. Maumené giebt an, dass sich austrocknende Oele beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure viel stärker erhitzen als nicht trocknende.

Wenn man demnach den Grad der Temperaturerhöhung für die letztere kennt, so wird sich eine Beimischung der ersteren dadurch zu erkennen geben, dass dieser Grad überschritten wird.

50 Gramme Baumöl mit 10 Cubik-Centimeter Schwefelsäure von 66° Baumé bei + 25° binnen 2 Minuten gemischt, hatten alsbald die Temperatur von + 67° erreicht, die Temperaturerhöhung für Baumöl ist demnach = 42°.

Für Rapsöl wird sie zu + 86,4° angegeben. Die Zuverlässigkeit dieser Angaben bedarf der Bestätigung.

Lipowitz hat zur Unterscheidung trocknender und nicht trocknender Oele, sowie zur Entdeckung der Verfälschung von Baum- oder Mandel-Oel mit Mohnöl die Anwendung von Chlorkalk empfohlen. Während nämlich 8 Thle. Baum- oder Mandelöl, mit 1 Thl. Chlorkalk zusammengerieben und geschüttelt, in der Ruhe schon nach 4 — 5 Stunden eine Schicht von klarem Oel auf der Oberfläche absondern, welche wenigstens die Hälfte des Gemenges beträgt, behält eine Mischung mit Mohnöl in demselben Verhältniss das Ansehen eines Liniments, aus welchem sich kein Oel abscheidet. Mandelöl, welches mit einem Achtel Mohnöl verfälscht ist, verhält sich fast wie reines Mohnöl; es dauert sehr lange, ehe eine Absonderung von Oel zu bemerken ist. Buchner und Brandes haben diese Angaben für Mandelöl bestätigt gefunden, nicht aber für Baum- oder Provencer-Oel. Sie suchen den Grund hiervon darin, dass das von ihnen angewendete Baumöl nicht ganz frisch gewesen.

Gobley wendet zur Prüfung des Baumöls auf Mohnöl eine Senkwage mit grofser Kugel und sehr dünner Spindel an, welche dergestallt

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. L, S. 400.

graduirt ist, dass sie bei + 12,5° C. in reinem Mohnöl auf 0° sinkt, in reinem Baumöl dagegen auf 50°. Die Angaben der Spindel sind für jeden Temperaturgrad über oder unter + 12,5° C. um 3,6 Grade zu vermindern oder zu vermehren. Es ist klar, dass jedes Resultat zwischen 0° und 50° anzeigt, man habe es mit einer Mischung von Baumöl und Mohnöl zu thun und dass die Menge des letzteren um so gröfser ist, je näher die Angabe dem Nullpunkte rückt. Gegen die Anwendung dieser Methode lässt sich erinnern, dass die Oele keineswegs ein durchaus constantes specifisches Gewicht haben.

Eine Beimischung von Leberthran zu irgend einem fetten Oele lässt sich entdecken, indem man daraus eine Seife darstellt, diese verkohlt und in dem Rückstande nach bekannten Methoden Jod nachweist.

Die sogenannten *Olea cocta* der Apotheken sind Auszüge gewisser vegetabilischer Substanzen, als Kamillenblumen, Bilsenkraut u. s. w. mit fetten Oelen, besonders mit Baumöl. Man bereitet sie gewöhnlich durch Digestion der lufttrockenen Pflanzentheile mit dem Oel, bis alle Feuchtigkeit verdunstet ist, presst alsdann aus und lässt durch Absetzen klären. Simon bereitet sie durch Verdrängung. Die Substanz wird gröblich gepulvert, mit ein wenig Weingeist befeuchtet und einige Stunden macerirt, dann in einem hohen, mit Baumwolle verstopften Blechcylinder mit dem aufgegossenen Oele extrahirt. Das Abgelaufene befreit man durch gelindes Erwärmen von Weingeist.

Rödiger hat eine Methode angegeben, um fette Oele zu bleichen. Zu 4 Pfd. Leinöl oder Baumöl setzt man eine Unze chromsaures Kali, in 9 Unzen Wasser gelöst, und 4 Unzen Salzsäure, schüttelt anhaltend und lässt das Gemenge einige Wochen stehen, wonach sich das Oel farblos absondert.

Die flüchtigen Oele kommen theils fertig gebildet in der Natur vor, theils sind sie Producte der Kunst. So erhält man bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe flüchtige Oele; andere entstehen bei der Gährung, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf organische Substanzen u. s. w. Hier müssen wir uns auf die Betrachtung der natürlich vorkommenden flüchtigen Oele beschränken. Diese sind besonders im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet, im Thierreiche sind sie weniger häufig. Ihre Gegenwart verräth sich meistens durch einen starken Geruch, der die Folge einer beständigen Verdunstung ist. Ihr Vorkommen beschränkt sich nicht etwa auf bestimmte Pflanzentheile, als Blätter oder Blüthen, sondern man findet sie auch in Wurzeln, Rinden und Früchten, selbst im Holzkörper. Während aber bei der einen Pflanze alle diese Organe von flüchtigem Oele durchdrungen sind, ist es bei einer anderen vorzugsweise in einem derselben angehäuft. Zuweilen kommt es vor, dass dieselbe Pflanze in verschiedenen Theilen auch verschiedene flüchtige Oele enthält, wie z. B. der Pomeranzenbaum, wo das Oel der Früchte ein anderes ist, als das der Blumen und dieses wieder ein anderes als das der Blätter.

Was die Zusammensetzung der flüchtigen Oele betrifft, so ist dieselbe nicht so gleichartig wie die der fetten Oele, und in Folge dessen bieten sie auch keine so allgemein geltende Reaction dar, wie wir sie bei diesen in dem Verseifungsprocesse haben. In der Hinsicht stimmen sie mit denselben überein, dass sie gewöhnlich Gemenge von verschiedenen Verbindungen sind, welche sich durch ihre Zusammensetzung, durch Siede- und Erstarrungs-Punkt von einander unterscheiden und

entweder durch eine fractionirte Destillation oder durch Erkältung von einander getrennt werden können. Setzt man flüchtige Oele der Kälte aus, so erstarrt häufig ein Theil, während der andere flüssig bleibt. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann man den festen Antheil von dem flüssigen befreien und diesen dann aus dem Papier durch Destillation mit Wasser wieder gewinnen. Die starre Verbindung hat man, entsprechend dem Stearin der fetten Oele, Stearopten, den flüssigen, entsprechend dem Olein oder Elain, Eläopten genannt. Einige gebrauchen für das Stearopten auch den Namen Camphor, da dieser aber einer besondern, von Alters her so benannten Verbindung zukommt, so ist eine solche Bezeichnung nicht zweckmäfsig. Hierbei ist nun gleich zu erwähnen, dass manche flüchtige Oele bei längerer Aufbewahrung in Folge einer eigenthümlichen, noch nicht gehörig erforschten Veränderung zuweilen eine starre Substanz absetzen, die jedoch nicht zu den Stearoptenen zu zählen ist, da ihr meistens die Flüchtigkeit abgeht.

Als organische Verbindungen enthalten die flüchtigen Oele sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff als entferntere Bestandtheile, zu denen sich bei den meisten auch noch Sauerstoff gesellt, einige wenige enthalten auch Schwefel, andere Stickstoff. Unter den sauerstofffreien Oelen sind viele von gleicher procentischer Zusammensetzung, z. B. Terpentinöl, Wachholderbeer-, Sevenbaum-, Copaiva- Citronenöl u. a. Auch bei den sauerstoffhaltigen kommt Isomerie vor, z. B. bei den Stearoptenen des Anis-, Fenchel- und Sternanis-Oels.

Die Darstellung der meisten flüchtigen Oele beruht auf ihrer Flüchtigkeit und geschieht durch Destillation. Man übergiefst nämlich die zerkleinerte und gewöhnlich getrocknete Pflanzensubstanz in einem Destillationsapparate mit Wasser und bringt dieses zum Sieden. Das flüchtige Oel derselben geht alsdann mit den Wasserdämpfen über, verdichtet sich mit diesen im Kühlapparate und scheidet sich, je nach dem specif. Gewicht, entweder auf der Oberfläche oder unter dem Wasser in einer besondern Schicht ab. Hierbei ist es zweckmäfsig, die Destillirblase mehr hoch als weit zu nehmen, weil dadurch die Wasserdämpfe gezwungen werden, sich reichlicher mit flüchtigem Oele zu beladen. Auch hat man auf ein richtiges Verhältniss zwischen der zu behandelnden Substanz und dem Wasser zu achten. Ist zu wenig von letzterem vorhanden, so findet ein Anbrennen der Masse statt, und es tritt theilweise eine trokene Destillation ein, welche das Oel verändert; ist zu viel Wasser da, so wird unnützer Weise Feuermaterial verbraucht und man muss sich auf geringe Ausbeute gefasst machen, weil dann von dem Oele in dem übergegangenen Wasser mehr aufgelöst bleibt. Da die flüchtigen Oele einen höheren Siedepunkt haben als Wasser, so setzt man letzterem bei der Destillation zuweilen Kochsalz zu, um seinen Siedepunkt zu erhöhen. Indess ist hiervon kein grofser Vortheil zu erwarten, weil, nach Rudberg, das Wasser durch Zusatz von Salz allerdings einen höheren Siedepunkt annimmt, die Dämpfe desselben aber keineswegs eine höhere Temperatur erlangen.

Manche vegetabilishe Substanzen, besonders frische, welche viel Firniss enthalten, blähen sich beim Kochen mit Wasser stark auf und gehen leicht mit über. Man muss daher einestheils für hinreichende Genauigkeit des Apparats Sorge tragen und anderentheils bei beginnender Destillation das Feuer mäfsigen, damit die steigende Masse wieder zusammensinkt. Der Beginn der Destillation giebt sich durch das eigen-

thümliche Singen des Wassers kund und durch einen starken Geruch nach flüchtigem Oel.

Um das Anbrennen der zu destillirenden Substanz am Boden und an den Seitenwänden der Blase auch bei geringeren Mengen von Wasser zu verhüten, legt man jene auch wohl auf ein Sieb, welches in die Blase hineinpasst, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren, und lässt die Dämpfe desselben hindurchstreichen. Oder man bedient sich, wo gröfsere Quantitäten zu verarbeiten sind, eines aufser der Blase befindlichen, cylindrischen Bottichs von Holz, über dessen Boden sich einige Zoll hoch ein zweiter durchlöcherter befindet. Oben kann derselbe mit einem Deckel luftdicht verschlossen werden, von welchem ein Rohr in den Kühlapparat führt. Der ganze Raum, vom Siebbade bis zum Deckel wird mit der zu destillirenden Substanz gefüllt, welche man ziemlich fest eindrücken kann, alsdann leitet man unterhalb des Siebes aus der Blase oder einem Dampfkessel Dämpfe ein, welche die Masse allmälig durchdringen und mit Oel beladen durch das Rohr im Deckel in den Kühlapparat streichen.

Diese Art der Destillation ist nicht allein wegen der Unmöglichkeit des Anbrennens vortheilhaft, sondern auch deshalb, weil der Apparat, trotz dem dass darin grofse Quantitäten verarbeitet werden können, viel weniger kostspielig ist als ein entsprechender metallener Apparat. Ueberdies lässt sich die an Oel erschöpfte Substanz leichter aus dem Bottich herausbringen, wie aus einer mit engem Halse versehenen Blase; auch geht die Operation nach Einbringung neuer Substanz mit kürzerer Unterbrechung vor sich, wie bei einem gewöhnlichen Destillationsapparate, in welchem nach Ausleerung des Inhalts das frische Wasser immer erst wieder zum Sieden gebracht werden muss. Dagegen ist es möglich, dass man bei dieser Dampfdestillation eine etwas geringere Ausbeute erhält, indem nicht selten der Dampf an verschiedenen Stellen durch die Substanz hindurchgeht, ohne gehörig mit Oel imprägnirt zu seyn, oder indem sich diese so fest zusammenballt, dass sie hier und da im Inneren gar nicht mit Wasserdampf in Berührung kommt. Bei harten Substanzen, welche von Wasserdämpfen nicht leicht durchdrungen werden, als Rinden, Hölzer und Samen, scheint die Destillation mit Eintauchung der Substanz in das siedende Wasser vortheilhafter zu seyn.

Das über ölhaltige Substanzen abdestillirte Wasser ist gewöhnlich milchich oder trübe von Oeltheilchen, die darin suspendirt sind. Zuweilen sind diese in so geringer Menge vorhanden, dass sie entweder im Wasser ganz gelöst bleiben, oder sich nicht gehörig davon absondern. Alsdann muss man das Wasser mit frischer Substanz nochmals destilliren, bis eine Sonderung stattfindet. Einige Körper, z. B. Gewürznelken, müssen 4 — 6mal mit neuem Wasser destillirt werden, ehe sie aufhören Oel zu liefern, andere hingegen, z. B. das Kraut verschiedener Labiaten, sind schon nach kurze Zeit fortgesetzter Destillation völlig erschöpft. Je schwieriger eine Substanz von Wasser durchweicht wird, desto nöthiger ist es, sie vor der Destillation gehörig zu zerkleinern.

Man hat beobachtet, dass manche Pflanzen getrocknet mehr Oel liefern, als eine entsprechende Menge derselben im frischen Zustande. Wahrscheinlich kommt dies daher, dass das Oel beim Trocknen sich in der Pflanze theilweise oxydirt und dadurch in Wasser schwerer löslich wird. Frische Pflanzen, mit kaltem lufthaltigen Wasser übergossen und dann destillirt, geben mehr Oel, als wenn man sie gleich mit heifsem

Wasser der Destillation unterwerfen würde. Dies hat wahrscheinlich denselben Grund wie die oben erwähnte Erfahrung.

Manche stark riechende Pflanzentheile, z. B. die Blüthen von *Reseda odorata*, *Viola odorata*, *Lilium candidum*, *Tilia Europaea*, *Narcissus Tazetta* u. a., geben selbst bei wiederholter Cohobation mit Wasser kein flüchtiges Oel, entweder weil es in zu geringer Menge darin enthalten, oder weil es in Wasser zu löslich ist, oder endlich auch, weil es sich schon während der Destillation zersetzt und seine Flüchtigkeit einbüfst. Schichtet man solche Pflanzen mit Baumwolle, die mit reinem Olivenöle getränkt ist, so geht das wohlriechende Oel in dieses über, und kann durch Destillation der Baumwolle mit Wasser gewonnen werden. Gewöhnlich wird aber diese Destilation nicht vorgenommen, weil man meistens das fette Oel, so wie es ist, als Parfüm verwendet. Nach Robiquet kann man auch solche wohlriechende Blüthen im Verdrängungsapparate mit Aether ausziehen und von der durchgelaufenen Flüssigkeit den Aether verdunsten lassen. Aus Jonquillen erhielt er so einen in warzigen Krystallgruppen angeschossenen Rückstand und eine Mutterlauge, welche stark nach den Blumen roch.

Einige Gummiharze, namentlich die Myrrhe, geben ihren Gehalt an ätherischem Oel bei der directen Destillation mit Wasser nur unvollständig ab. Man thut daher besser, sie wiederholt mit kaltem Alkohol auszuziehen, und von dem Auszuge den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen, bis ein terpentinartiger Rückstand da ist, aus welchem nun, wenn er mit Wasser der Destillation unterworfen wird, das flüchtige Oel leicht erhalten werden kann.

Einige flüchtige Oele werden durch Pressen gewonnen. Dies geschieht namentlich mit den ölreichen Schalen der Citronen und Pomeranzen. Zum Auffangen der durch Destillation bereiteten flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser, bedient man sich meistens einer sogenannten Florentiner Flasche (s. d. Art. Bd. III, S. 159). Diese ist ein conisch aufsteigendes Gefäfs von Glas, in dessen obere Oeffnung das Kühlrohr mündet. Etwas über dem Boden desselben ist ein Sförmiges Rohr angebracht, welches beinahe die ganze Höhe der Flasche erreicht. Durch dieses Rohr läuft das übergegangene Wasser ab, während sich das leichtere Oel bei fortdauernder Destillation auf der Oberfläche des Wassers im Inneren der Flasche ansammelt. Ist die Operation beendigt, so verstopft man das Abflussrohr mit einem Kork und entfernt die Flasche von dem Kühlapparate. Es ist zweckmäfsig, dieselbe gleich anfangs mit Wasser gefüllt vor den Apparat zu bringen, weil dadurch das übergehende Oel gehindert wird, eine grofse Glasfläche zu berühren, an welcher häufig etwas hängen bleibt, was nachher nicht an die Oberfläche kommt.

Zum Sammeln geringer Mengen von ätherischem Oele, wie man sie etwa bei der Bereitung der sogenannten destillirten Wässer erhält, benutzt man mit Vortheil eine weite, unten zugeschmolzene oder verkorkte Glasröhre, in welche mittelst eines weichen Korkstückchens eine engere eingeklemmt ist, die unten offen und in eine Spitze ausgezogen seyn muss und fast bis auf den Boden der weiten Röhre reicht. Diese hat an der Mündung oben seitwärts einen Ausschnitt. Beide Röhren stellt man in ein Gefäfs mit weiter Oeffnung unter das Kühlrohr und lässt das Destillat mittelst eines Trichters in die engere Röhre fallen. Das Wasser, als schwerere Flüssigkeit, geht durch die untere Oeffnung derselben in die weitere Röhre und steigt in derselben, bis es bei fort-

gesetzter Destillation an dem seitlichen Ausschnitte zum Abflusse in das gröfsere Gefäfs kommt. Das flüchtige Oel sammelt sich im Inneren der engeren Röhre auf der darin befindlichen Wassersäule. Ist die Operation beendigt, so macht man die enge Röhre los und nimmt sie aus der weiten heraus, indem man das Herausfliessen der darin befindlichen Flüssigkeit durch Verschliefsung der oberen Oeffnung mit dem Finger verhindert. Durch vorsichtiges Lüften des Fingers lässt man das unter dem Oele befindliche Wasser ablaufen und hat damit jenes für sich.

Flüchtige Oele, die schwerer sind als Wasser, können natürlich nicht in solchen Apparaten aufgefangen werden. Man setzt nach einander mehrere Vorlagen vor, so lange man eine Absonderung von Oel auf dem Boden derselben wahrnimmt. Es ist zweckmäfsig, diese Gefäfse hoch und enge zu nehmen.

Die Absonderung der leichten flüchtigen Oele von dem Wasser geschieht bei gröfseren Quantitäten der ersteren mittels eines Saughebers, womit man sie von der Oberfläche des Wassers abnimmt. Auch taucht man wohl das eine Ende eines Dochtes in das Oel, während das andere in ein kleines, oben an der Florentiner Flasche befestigtes Gefäfs hineinhängt. Durch Capillarität steigt das Oel in das letztere über. Was im Dochte hängen bleibt, wird mit den Fingern ausgepresst oder bei einer späteren Bereitung mit demselben in die Blase geworfen. Endlich kann man sich zur Absonderung des Oels auch eines Scheidetrichters bedienen. Man hat dieselben von verschiedener Gestalt. Der eine hat die Form eines gewöhnlichen Trichters, in dessen Röhre ein gläserner Hahn angebracht ist. Der obere Rand ist matt geschliffen. Mit einer gleichfalls matt geschliffenen Platte kann der Trichter verschlossen werden. Man bringt Wasser und Oel in den Trichter, bedeckt denselben so lange, bis sich das letztere obenauf gelagert, mit der Platte und lässt das Wasser durch die Oeffnung des Hahns langsam abfliefsen, indem man zugleich die Platte vorsichtig lüftet. Der andere Scheidetrichter hat die Gestalt einer Kugel, die unten in eine Röhre mit feiner Oeffnung ausläuft, während oben eine weitere, jedoch mit dem Finger verschliefsbare Oeffnung vorhanden ist. In dieser Kugel lässt man Oel und Wasser sich erst lagern, indem man die Oeffnungen verschlossen hält, dann zieht man den Finger unten weg und lüftet oben ein wenig, bis das Wasser unter dem Oele abgeflossen ist.

Dass diese Trichter auch bei den schweren flüchtigen Oelen Anwendung finden, versteht sich von selbst.

Gewöhnlich gehen mit dem flüchtigen Oele bei der Destillation auch noch mehr oder weniger schleimige Substanzen über, welche sich unter dem Oele sammeln und von demselben immer etwas einhüllen. Um keinen Verlust zu erleiden, sondert man das klare Oel so viel wie möglich ab und schüttet den Schaum in einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter. Wenn diese gehörig abgetropft ist, so wirft man sie entweder in den Destillirapparat zurück, oder man presst sie mit den Fingern über einem Papierfilter aus. Die Unreinigkeiten bleiben gröfstentheils in der Baumwolle hängen.

Die flüchtigen Oele haben eine sehr verschiedene Farbe. Viele sind im vollkommen reinen Zustande farblos, andere sind gelb, roth oder braun, sehr wenige sind grün oder blau. Sie besitzen ohne Ausnahme einen starken Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Gleich nach der Destillation pflegen sie einen Nebengeruch zu haben, der sich

aber mit der Zeit verliert. Ihr Geschmack ist brennend, scharf, gewürzhaft, einige erregen ein Gefühl von Kälte auf der Zunge. Sie sind nicht geschmeidig anzufühlen wie die fetten Oele, sondern machen eher die Haut spröde und rauh. Es ist schon bei der Darstellung der flüchtigen Oele erwähnt, dass ihr specif. Gewicht variirt. Es fällt zwischen 0,847 und 1,096. Die meisten sind leichter als Wasser. Ihr Siedepunkt ist höher als der des Wassers und liegt etwa bei + 160°, bei einigen noch höher. Bei sehr vorsichtiger Erhitzung lassen sie sich gröfstentheils ohne Zersetzung destilliren, gewöhnlich aber geht ein Theil mit den gasförmigen Producten von der Zersetzung eines anderen gemengt über. In der Regel bemerkt man bei der Destillation der flüchtigen Oele eine Steigerung des Siedepunktes, woraus hervorgeht, dass sie, wie schon erwähnt, nicht einfache organische Verbindungen, sondern gleich den fetten Oelen Gemenge von mehreren sind, welche auf diese Weise wenigstens annähernd von einander getrennt werden können. Mischt man sie mit Thon oder Sand und erhitzt alsdann, so findet eine weitergehende Zersetzung statt. — Leitet man die Dämpfe flüchtiger Oele durch glühende Röhren, so entstehen brennbare Gase unter Absatz von poröser, glänzender Kohle. Mit Wasser lassen sie sich unverändert destilliren, wie dies schon aus der Art ihrer Darstellung hervorgeht. Beim Erhitzen an der Luft entzünden sie sich und brennen mit heller, stark rufsender Flamme. Lässt man den Dampf flüchtiger Oele unter stärkerem Drucke aus einer feinen Spitze ausströmen, so entzündet er sich erst in einiger Entfernung von derselben, nachdem er sich gehörig mit Luft gemengt hat, und brennt dann mit klarer, nicht mehr rufsender Flamme. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist sehr ungleich: einige werden bei 0° fest, andere bedürfen dazu einer niedrigeren Temperatur, noch andere behaupten den starren Zustand selbst bei mehreren Graden über 0°. Gewöhnlich wird in der Kälte nur ein Theil derselben fest (Stearopten), der andere bleibt flüssig (Eläopten), wie dies schon oben erörtert ist.

Die flüchtigen Oele erleiden durch den Sauerstoff der Luft eine allmälig fortschreitende Veränderung, die sich dadurch verräth, dass sie dunkler und dickflüssiger werden, an Geruch verlieren und endlich ganz in Harze übergehen. Die Absorption des Sauerstoffs beginnt gleich nach der Darstellung, ist anfangs stärker, später nimmt sie ab. Das Licht scheint sie zu begünstigen. Dabei wird Kohlensäure gebildet, doch nicht in einem der Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs entsprechenden Maafse, in geringerem Grade entwickelt sich auch Wasserstoff. Die folgende, von Saussure entworfene Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Veränderung.

Namen des Oels.	Quantität.		Zeit der Absorption		Entw. Kohls.	Entw. Wasserstoff	Aufgenommener Sauerstoff
	in C.-Ctm.	in Grmm.	Jahr.	Monate.	in C.-Ctm.	in C.-Ctm.	in C.-Ctm.
Lavendelöl .	3,725	3,26	2	10	32,6	6,9	443,5
Citronöl . . .	3,725	3,19	3	6	61,9	10,8	534,5
Terpentinöl .	3,725	3,208	3	6	20,5	20,5	475,0

Aufser Kohlensäure entstehen bei der Oxydation mancher Oele noch andere Säuren, als Zimmtsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Diese Veränderung der flüchtigen Oele geht besonders rasch vor sich, wenn sie, in Wasser gelöst oder vertheilt, mit Sauerstoffgas behandelt werden, oder wenn man sie in dünnen Schichten der Luft aussetzt. Will man sie möglichst unverändert erhalten, so müssen sie in nicht zu grofsen, ganz gefüllten und mit gut eingeriebenen Stöpseln versehenen Gläsern an dunkeln, kühlen Orten aufbewahrt werden.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Sauerstoff erleiden die flüchtigen Oele durch Stickstoffoxydgas, welches, nach Priestley, in grofser Menge davon absorbirt wird. Leicht reducirbare Metalloxyde, wie Mennige, Kupferoxyd u. a., werden beim Erhitzen mit flüchtigen Oelen zersetzt, indem sie ihren Sauerstoff an dieselben abtreten und Harze bilden. Kupferoxyd löst sich ausserdem bei gewöhnlicher Temperatur in vielen flüchtigen Oelen mit grüner Farbe auf und wird davon in verschlossenen Gefäfsen erst allmälig zu Kupferoxydul reducirt, welches sich mit rother Farbe abscheidet.

Chlorgas wird von den flüchtigen Oelen absorbirt und verursacht die Bildung von Salzsäure und Harz, welche mit einander in Verbindung zu treten scheinen. Eine Auflösung von flüchtigem Oel in Wasser, mit Chlorwasser versetzt, scheidet alsbald Harz ab. Aehnliche Wirkungen bringt das Brom hervor.

Zum Jod zeigen die flüchtigen Oele eine grofse Verwandtschaft. Viele derselben, u. a. Terpentinöl, Lavendel-, Wachholder-, Sevenbaum-, Citron- und Rosmarin-Oel, wenn sie frisch sind, verpuffen damit, jedoch ohne Lichterscheinung; andere, als Zimmt-, Sassefras-, Nelken-, Rauten-, Rainfarn-, Fenchel-, Kümmel-, Pfeffermünz- und Krausemünz-Oel lösen das Jod ohne Erhitzung auf, bekommen aber die Eigenschaft zu explodiren durch einen Zusatz von Terpentin- oder Lavendel-Oel. Nach Winkler bildet das Jod aus den Oelen Harze, welche in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich sind und durch Kali von einem Gehalt an Jod oder Jodwasserstoffsäure befreit werden können.

Die flüchtigen Oele sind im geringen Grade in Wasser löslich, welches deren Geruch und Geschmack annimmt. Man erhält solche Auflösungen in gesättigtem Zustande bei der Darstellung derselben, wo sie öfters von darin suspendirten Oeltröpfchen trübe sind. Durch Sättigung des Wassers mit Kochsalz lassen sich die Oele ausscheiden, durch Schütteln desselben mit fettem Oel oder Aether werden sie von diesen aufgenommen. Die sogenannten destillirten Wässer der Apotheken sind gleichfalls solche Auflösungen. Man prüft sie auf ihren Gehalt an ätherischem Oel, indem man eine halbe Unze mit etwas Stärkekleister mischt, und dann unter Schütteln so lange eine Lösung von 1 Thl. Jod in 500 Thln. Weingeist hinzufügt, bis eine Bläuung des Stärkekleisters eintritt. Jedoch ist zu beachten, dass die verschiedenen flüchtigen Oele einer ungleichen Menge von Jod ihre bläuende Eigenschaft benehmen und dass daher diese Prüfung nur zur Vergleichung verschiedener Proben einer und derselben Art destillirten Wassers dienen kann.

In Alkohol sind die flüchtigen Oele um so löslicher, je wasserfreier derselbe ist. Aufserdem scheint die Löslichkeit mit dem Sauerstoffgehalte der Oele zuzunehmen. Die Lösung wird durch Wasser

getrübt. Die unter dem Namen *Eau de Cologne, Eau de lavande, Eau de mille fleurs* bekannten Parfümerien sind Auflösungen verschiedener wohlriechender Oele in Spiritus. Das sogenannte *Eau de Luce, Aqua Luciae*, ist eine Auflösung von 1 Thl. Bernsteinöl in 24 Thln. Alkohol, versetzt mit 96 Thln. Aetzammoniakflüssigkeit.

In Aether sind die flüchtigen Oele gleichfalls löslich, mit fetten Oelen, Schwefelwasserstoff, Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorkohlenstoff und Chlorarsenik lassen sie sich mischen.

In der Wärme lösen die flüchtigen Oele etwas Schwefel auf, wovon sich ein Theil beim Erkalten wieder krystallinisch abscheidet. Bei längerem Kochen bilden sie damit unter Gasentwickelung eine braune, schmierige, übelriechende Masse. Auch Phosphor wird in der Wärme von den flüchtigen Oelen in geringer Menge aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder ab. Die Auflösung leuchtet im Dunkeln.

Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich mit flüchtigen Oelen unter Wärmeentwickelung zu einer braunen, dicklichen Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine braune saure Verbindung abscheidet. Diese ist in Alkohol und Alkali, im geringen Grade auch in einer grofsen Menge Wasser löslich. Beim Erhitzen der Säure mit dem Oel entwickelt sich schweflige Säure.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf viele flüchtige Oele sehr heftig ein, selbst bis zur Entzündung. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wird diese Reaction auch bei solchen Oelen eingeleitet, die sich sonst nicht entzünden. Verdünnte Salpetersäure scheidet aus den meisten Oelen gelbe, harzartige Stoffe ab, bei längerem Kochen pflegt Oxalsäure gebildet zu werden, zuweilen entstehen aber auch besondere Säuren, z. B. Anissäure aus dem Anisöl.

Chlorwasserstoffsäure wird unter Wärmeentwickelung von vielen flüchtigen Oelen reichlich absorbirt. Sie werden dabei braun und dicklich, Terpentinöl giebt damit eine starre Verbindung. Chlor lässt sich in den Flüssigkeiten durch salpetersaures Silber nicht nachweisen. Auch Fluorkieselgas wird mit Erhöhung der Temperatur, aber ohne Verdickung der Oele, stark absorbirt, imgleichen schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas, in geringerem Grade Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoffoxydul und Cyangas. Cyanwasserstoffsäure zeigt eine grofse Verwandtschaft zu den flüchtigen Oelen. Sie nehmen dieselbe aus ihrer Verbindung mit Wasser auf, und in dieser Auflösung hält sich die Blausäure, nach Ittner, lange unzersetzt. Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Camphorsäure, Korksäure und die fetten Säuren verbinden sich gleichfalls mit den flüchtigen Oelen.

Mit Basen verbinden sich letztere nicht. Sie bilden keine Seifen, wie die fetten Oele. Nur einige wenige, Nelkenöl und Baldrianöl, vereinigen sich theilweise mit ätzenden Alkalien, indem sie eine Säure an diese abtreten, während eine andere, nicht saure Verbindung abdestillirt werden kann. Der sogenannte *Sapo Starkeganus* ist nichts anderes als eine Verbindung von Natron mit Harz, welche man auf die Weise erhält, das frisch geschmolzenes Natronhydrat unter Zusatz von kleinen Mengen Terpentinöl mit Terpentin zusammengerieben wird, bis die Masse die Consistenz von Seife hat. Diese löst man hierauf in Alkohol und destillirt denselben wieder ab.

Ammoniakgas wird von flüchtigen Oelen bis zum 6 — 8fachen

ihres Volums absorbirt, Lavendel-, Nelken- und Piment-Oel absorbiren es reichlicher.

Auf Salze haben die flüchtigen Oele im Allgemeinen wenig Wirkung. Von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden sie verharzt, indem das Oxyd sich zu Oxydul reducirt. Quecksilberchlorid giebt mit flüchtigen Oelen eine so schwere Lösung, dass sie in einer gesättigten Lösung des Salzes in Wasser niedersinkt. Durch Wasser kann die Verbindung wieder aufgehoben werden; das Oel scheidet sich so dünnflüssig wieder ab, als es vorher war. Zuweilen wird etwas Quecksilberchlorür gebildet. Mit Zinnchlorid und Antimonchlorid findet eine heftige Einwirkung statt, wobei zuweilen Metall reducirt wird.

Die sogenannten Oelzucker (*Elaeosacchara*) der Apotheken sind Mischungen von Zucker mit flüchtigen Oelen, im Verhältniss von einem Tropfen zu einem Scrupel Zucker.

Die flüchtigen Oele sind mancherlei Verfälschungen ausgesetzt und zwar:

a) mit fetten Oelen. In diesem Falle geben sie auf Papier einen bleibenden Fleck und hinterlassen das fette Oel bei der Destillation mit Wasser als Rückstand, den man auf seine Verseifbarkeit prüfen kann. Da die fetten Oele in 80procentigem Weingeist weit schwerer löslich sind, als die flüchtigen, so bleiben sie, wenn sie diesen beigemischt sind, bei der Behandlung mit Weingeist gröfstentheils ungelöst.

b) Mit Harzen. Bei solcher Verfälschung hinterlassen die flüchtigen Oele einen mehr oder weniger festen Rückstand. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass manche flüchtige Oele an sich durch Veränderung harzartig geworden sind.

c) Mit Weingeist. Ist viel davon beigemischt, so bemerkt man beim Schütteln des Oels mit Wasser in einer calibrirten Röhre eine Volumabnahme desselben. Bei der Destillation mit Wasser geht der Weingeist zuerst über und lässt sich an seinen Eigenschaften erkennen. Nach Béral oxydirt sich Kalium in einem weingeisthaltigen Oele um so schneller, je mehr Weingeist vorhanden ist. Man giefst 12 Tropfen des Oels in ein vollkommen trockenes Uhrglas und fügt ein Stückchen Kalium von der Gröfse eines Stecknadelknopfes hinzu. Erhält sich dasselbe 12 — 15 Minuten unverändert, so ist entweder gar kein Weingeist vorhanden, oder doch nicht über 4 Procent, verschwindet dasselbe in weniger als einer Minute, so enthält das Oel 25 Procent oder noch mehr Alkohol. Nach Brandes kann man einen Weingeistgehalt durch die Veränderung entdecken, welche Chlorcalcium in einem solchen Oel erleidet. Man erhitzt eine calibrirte Röhre, zu zwei Drittel mit Oel gefüllt, 5 Minuten lang mit Chlorcalcium im Wasserbade. Bei wenig Weingeist zeigt sich das Salz zusammengebacken und efflorescirt, bei mehr Weingeist zerfliefst es mit diesem zu einer Schicht unter dem Oel. Ein Gemisch von 480 Gramme Citronöl mit 15 Gramme Weingeist verwandelt 3 Gran Chlorcalcium in eine Flüssigkeit. Ferner giebt ein unverfälschtes Oel, mit seinem gleichen Volum Baumöl geschüttelt, eine klare Flüssigkeit, ein weingeisthaltiges aber trübt sich unter Ausscheidung von Weingeist. Nach Overdieck kann man Weingeist in flüchtigen Oelen entdecken, indem man dieselben in flachen Schälchen mit Platinmohr unter eine Glasglocke bringt. Der Weingeist verdunstet zuerst und oxydirt sich im Platinmohr zu Essigsäure, die am Geruch und anderen Reactionen erkennbar ist.

d) Theure Oele mit wohlfeilen, namentlich mit Terpentinöl. Eine solche Verfälschung giebt sich durch den Geruch zu erkennen, besonders beim Reiben in der Hand, beim Anzünden und Ausblasen der Flamme, oder beim Schwingen eines mit dem Oele befeuchteten Tuches in der Luft. Aufserdem entdeckt man das Terpentinöl beim Schütteln mit dem 3 — 4fachen Volum des Oels von Spiritus, von 0,84 specif. Gewicht, worin jenes gröfstentheils ungelöst bleibt. Ferner mischt sich Terpentinöl viel leichter mit fetten Oelen, als z. B. Majoran-, Lavendel-, Salvei-, Pfeffermünz- und Wermuth-Oel; schüttelt man daher 3 Gramme des verdächtigen Oels und ebenso viel Mohnöl und das Gemisch bleibt klar, so ist Terpentinöl vorhanden, wird es trübe, so ist es rein. Endlich lässt sich, nach Tuchen, auch das Jod zur Entdeckung von Terpentinöl anwenden, da es mit demselben verpufft und diese Eigenschaft auch solchen Oelen mittheilt, welche sonst diese Reaction nicht zeigen. Schwere Oele zu leichten gemischt, kann man durch Schütteln mit Wasser entdecken, indem sich jene allmälig unter, diese über dem Wasser lagern. Doch ist es zuweilen der Fall, dass man auf diese Weise aus unverfälschtem Oele kleine Mengen abscheiden kann, die schwerer oder leichter sind als das Ganze.

In der folgenden Tabelle ist die Ausbeute an flüchtigem Oel von 10 Pfund der in der ersten Columne genannten Vegetabilien angegeben. Man sieht daraus, dass dieselbe sehr variabel ist, was zum Theil von dem Alter der Substanz herrührt, zum Theil von den Verhältnissen der Cultur und des Klimas, unter welchen die Pflanzen gewachsen sind, endlich auch wohl von der Art der Darstellung.

Anissamen	$4\frac{3}{8}$	Unzen.
Baldrianwurzel	$1\frac{1}{4}$ — $2\frac{11}{12}$	»
Calmuswurzel	$1\frac{3}{7}$ — $1\frac{3}{4}$	»
Cascarillrinde	$\frac{3}{16}$ — $1\frac{1}{4}$	»
Coriander	$\frac{15}{16}$	»
Dillsamen	$4\frac{1}{4}$	»
Fenchel	$4\frac{1}{6}$ — $8\frac{1}{3}$	»
Krausemünze	$2\frac{3}{8}$	»
Kümmel	$4\frac{2}{3}$ — 7	»
» römischer	$3\frac{1}{4}$ — $5\frac{3}{4}$	»
Lorbeeren	$\frac{10}{24}$	»
Macis	$12\frac{1}{2}$	»
Majoran	$1\frac{3}{8}$	»
Muscatnuss	$10\frac{5}{6}$	»
Melisse, stänglig	$\frac{1}{32}$	»
Nelken	$12\frac{1}{2}$ — 38	»
Petersiliensamen	$3\frac{3}{4}$	»
Pfeffermünze	$3\frac{1}{8}$	»
Pomeranzenschale	$\frac{5}{8}$	»
Quendel, halb trocken	$\frac{1}{7}$	»
Raute	$\frac{10}{24}$	»
Rainfarn mit der Blume	$\frac{1}{2}$	»
Schafgarbe	$\frac{3}{16}$	»
Senf, deutscher	$\frac{3}{8}$ — $\frac{1}{2}$	»
» französischer	$\frac{5}{8}$	»
Sevenbaum	3 — 4	»

Sternanins	$2^3/_4$	Unzen.
Mexicanisches Traubenkraut . .	$1/_4$	»
Wachholderbeeren	$1^1/_{16}$ — $1^5/_8$	»
Wermuth, jähriger	$7/_8$	»
Wurmsamen, Levant.	1	»
» Barbar.	$1^1/_2$	»

Wp.

Oelfirniss s. Firniss.

Oelfett i. e. Olein.

Oelgas s. Gasbeleuchtung Bd. III, S. 357.

Oelgas-Camphor von Faraday syn. mit Naphtalin.

Oelsäure, Oleinsäure, Elainsäure, Oleylsäure ist die Säure, welche mit Lipyloxyd vereinigt das Olein bildet. Sie wurde zuerst von Chevreul[1]) aus Schweine- und Menschenfett dargestellt, später von Laurent[2]), von Varrentrapp[3]) und von Bromeis[4]) untersucht, aber die reine Oelsäure lehrte erst Gottlieb[5]) kennen und fand durch seine gründliche Arbeit über das Gänsefett die Lösung jener unerklärlichen Verschiedenheiten, welche sich durch die Analysen der Chevreul'schen Oelsäure, der destillirten Oelsäure von Laurent, der Oelsäure aus Mandelöl und Ochsentalg von Varrentrapp und der Butterölsäure von Bromeis herausgestellt hatten.

Formel: $C_{36}H_{34}O_4 = HO . C_{36}H_{33}O_3$ (Gottlieb).

Die Oelsäure bereitet man sich auf folgende Weise: Nachdem die aus oleinhaltigen Fetten durch Verseifen gewonnene Oelsäure von dem gröfsten Theil der Margarin- und anderen festen fetten Säuren abgepresst worden, bindet man sie an Bleioxyd und behandelt die Bleisalze mit kaltem Aether (Gusserow), welcher ölsaures Bleioxyd aufnimmt, sehr basisch ölsaures Salz und die Verbindungen der festen fetten Säuren ungelöst lässt; hierauf wird die ätherische Lösung mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure stark geschüttelt, schnell vom Chlorblei durch Filtration getrennt, die abgeschiedene Oelsäure, nach Entfernung des Aethers durch Destillation, mit Wasser gewaschen und im Wasserbad getrocknet (Varrentrapp). Das so erlangte Product hat alle Eigenschaften der von Chevreul beschriebenen Oelsäure; aber sie ist noch nicht rein, sie enthält ihre Oxydationsproducte beigemengt und kann von diesen, nach Gottlieb, nach zweierlei Methoden befreit werden.

1) Man bindet die Säure an Baryt, indem die stark ammoniakalische Lösung derselben mit Chlorbarium gefällt wird, und kocht den gut gewaschenen Niederschlag vorsichtig mit Weingeist wiederholt aus; das Barytsalz schmilzt dabei zu einer zähen, durchsichtigen Masse, die sich allmälig löst; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich kleine schuppige Krystalle von ölsaurem Baryt aus, der, auf's Neue aus Wein-

---

[1]) Recherches chimiques sur les corps gras.
[2]) Annal. de Chim. et de Phys. 1837.
[3]) Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, 196.
[4]) Annal. der Chem. und Pharm. XLII, 55 — dieses Handwörterb. I, 994, Artikel: Butterölsäure.
[5]) Annal. der Chem. und Pharm. LVII, 38.

geist krystallisirt, rein erhalten wird, während in der Mutterlauge der braune Farbstoff und die Oxydationsproducte der rohen Oelsäure mit Baryt verbunden gelöst bleiben. Die reine Säure aber wird aus dem Barytsalz durch Zerlegen desselben mit Weinsäure und Waschen mit Wasser gewonnen.

2) Man setzt die aus dem Bleisalz abgeschiedene Oelsäure einer Temperatur von 6 — 7° unter Null aus; wenn die Oxydationsproducte nicht in zu grofser Menge vorhanden waren, so krystallisirt die reine Oelsäure und durch Pressen des Breies in kleinen Portionen zwischen kaltem Papier, Wiederholung des Erkältens und Pressens bei allmälig steigender Temperatur unter endlichem Zusatz von wenig Alkohol, um die Mutterlauge vom Papier leichter aufsaugen zu lassen, erhält man eine Säure, welche im Kohlensäurestrom getrocknet, bei 14° über Null schmilzt.

Aus Weingeist krystallisirt, bilden sich glänzend weisse lange Nadeln; aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt eine weifse, harte, krystallinische Masse, verändert sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Weingeist und Aether ohne saure Reaction auf blaues Lackmuspapier, löst sich wenig in Wasser. Ueber 14° ist sie eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, welche keinen Geruch und Geschmack besitzt und gleichfalls indifferent gegen Lackmuspapier ist, an der Luft aber sich rasch oxydirt. Bei 4° über Null erstarrt sie wieder unter so bedeutender Zusammenziehung, dass der noch flüssige Theil über die Oberfläche herausgepresst wird.

Bei der trockenen Destillation wird nur ein sehr geringer Theil unverändert verflüchtigt.

Verwandlungen der Oelsäure: 1) Chlor und Brom werden in grofser Menge davon aufgenommen unter Bildung der betreffenden Wasserstoffsäuren und Chlor oder Brom haltender ölartiger Producte, die nicht untersucht sind.

2) Durch den Sauerstoff der Luft wird sie im geschmolzenen Zustand schnell verändert. Bei Darstellung der reinen Säure vermittelst des Barytsalzes wurde erwähnt, dass die Oxydationsproducte an Baryt gebunden in Weingeist gelöst bleiben; verdampft man die Lösung, so hinterbleibt eine braune, schmierige, übelriechende Masse, aus welcher stärkere Säuren ein rothbraunes, dickflüssiges, rancid riechendes und schmeckendes, stark saures Oel abscheiden. Dieser Körper färbt die rohe Oelsäure bräunlich und bewirkt die Schwärzung, welche jene durch Zusatz starker Mineralsäuren erleidet. Die noch mit reinem ölsauren Salz gemengte Barytverbindung gab 14,28 bis 15,63 Proc. Bariumoxyd und hierin liegt der Grund, dass die früheren Atomgewichtsbestimmungen der Oelsäure eine so hohe Zahl lieferten, z. B. nach Varrentrapp $C_{44}H_{40}O_5$.

Bei gewöhnlicher Temperatur soll die Oelsäure, nach Gottlieb, 2 At. Sauerstoff aufnehmen und dafür 1 At. Wasser abgeben; mit einer solchen Säure stellte er die Aetherverbindung und mehrere Salze dar, welche mit den von Varrentrapp und Bromeis untersuchten mehr oder weniger Aehnlichkeit hatten. Da sie neben reiner Oelsäure eine unbekannte Oxydationsstufe beigemengt enthalten, sind sie von geringem Interesse. Bei 100° absorbirt die Oelsäure noch schneller Sauerstoff, wird gelblich bis braun, dabei rancid und verliert die Fähigkeit, bei niederer Temperatur zu erstarren; aus den analytischen Resultaten

schliefst Gottlieb, dass sich neben Wasser auch Kohlensäure müsse gebildet haben. Bei der trockenen Destillation liefert eine hinlänglich oxydirte Oelsäure keine Fettsäure mehr; vergl. Butterölsäure Bd. I. S. 995.

Mit salpetriger Säure bildet sie die früher bei Darstellung der Elaidinsäure beobachtete, mit rother Farbe sich verseifende Substanz.

3) Die reine Oelsäure wird durch wenig salpetrige Säure fast vollständig in Elaidinsäure verwandelt; das vierfache Volumen gasförmiger Untersalpetersäure vermag in einer gewissen Zeit die Umsetzung zu vollenden. Dabei entsteht weder Kohlenoxyd noch Kohlensäure; beim Erwärmen entweicht nur eine unbedeutende Menge Stickstoff, dagegen ist die Bildung von Salpetersäure und von Ammoniak (organische Basis?) in Begleitung eines nach *Unguentum oxygenatum* riechenden Oeles deutlich nachgewiesen. In chemischer Bewegung begriffene Stoffe, wie faulender Kleber, ferner Chromsäure und andere Substanzen erzeugten keine Elaidinsäure. Die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäure durch schweflige Säure, die fast in allen Lehrbüchern erwähnt wird, aber nirgends Bestätigung gefunden hat, ist vielleicht nur durch beigemengte salpetrige Säure bedingt, welche aus der Salpetersäure der englischen Schwefelsäure bei der Reduction entsteht (Müller).

In der Wärme wird die Oelsäure durch eine gröfsere Quantität salpetriger Säure in einen farblosen, zähflüssigen Körper verwandelt, der in Wasser untersinkt, für sich nicht zu Elaidinsäure erstarrt, aber reine Oelsäure bis zur zwanzigfachen Menge in diese Säure überführen kann.

4) Die Oxydationsproducte der Oelsäure durch Salpetersäure sind nach verschiedenen Richtungen ausführlich untersucht worden von Laurent[1]), Bromeis[2]) und Redtenbacher[3]). Wird die Oxydation in einer Retorte vorgenommen, so finden sich nach beendeter Einwirkung der Salpetersäure im Rückstand Korksäure (Azelainsäure?), Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Oenanthsäure, Azoleinsäure; das bei der Aetherification des rückständigen Oels gewonnene Product, welches Laurent für den Aether der önanthyligen (Liebig's Oenanth-) Säure hielt, erklärt Bromeis für ein Gemenge von Azoleinäther mit Aether.

Im Destillat wies Redtenbacher sämmtliche 9 flüchtigen fetten Säuren von der Essigsäure bis einschliefslich der Caprinsäure nach. Diese Körper entstehen nicht direct, sondern anfänglich bildet sich ein dickliches Oel, das, mit Wasser abgespült, nach Caprylsäure riecht, bitter schmeckt, unlöslich in Wasser ist, sich leicht in Weingeist und Aether löst, in Wasser untersinkt; es enthält die Elemente der Untersalpetersäure und verbrennt deshalb beim Erhitzen durch sich selbst; von Alkalien wird es mit blutrother Farbe gelöst; durch Kochen mit Wasser zerfällt es in flüchtige fette Säuren, indem sich gleichzeitig eine saure Lösung von Korksäure und Pimelinsäure erzeugt.

5) Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure behandelte Arzbächer[4]) ungereinigte Oelsäure und bemerkte ein saures Destillat, welches dem Geruch nach verschieden von dem Destillat

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 1837, October p. 154.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, 86 und XXXVII, 292.
[3]) Ibidem, LIX, 42.
[4]) Annal. der Chem. und Pharm. LXXIII, 205.

des Mohn- und Ricinusöls, dem Destillat des Talgs und Rüböls ähnlich war.

6) Durch Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat bis zur Wasserstoffentwickelung erhielt Varrentrapp aus seiner Oelsäure eine bei 62° schmelzende Säure, Olidinsäure (Palmitinsäure) und Essigsäure, sehr wenig Oxalsäure und Kohlensäure. Nach der Formel von Gottlieb lässt sich die Bildung der Olidinsäure und Essigsäure nach folgendem Schema veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Oelsäurehydrat}} + 4HO = \underbrace{C_{32}H_{32}O_4}_{\text{Olidinsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2H.$$

7) Bei der trockenen Destillation wird in der Vorlage nur wenig unveränderte Oelsäure erhalten; hauptsächlich bildet sich Fettsäure, wodurch in einem Fettgemenge Oelsäure oder Olein zu erkennen ist (das Verhalten der oxydirten Oelsäure siehe oben), ferner die flüchtigen fetten Säuren: Essigsäure, Capryl- und Caprinsäure, vielleicht Baldrian- und Buttersäure, endlich Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure; in der Retorte bleibt etwas Kohle.

Die condensirbaren Kohlenwasserstoffe verflüchtigen sich, nach Varrentrapp, zwischen 160° — 280°, ohne Rückstand, enthalten 85,71 Proc. Kohlenstoff, 13,02 Wasserstoff, 1,27 Sauerstoff, lösen Margarinsäure und andere feste fette Säuren weniger auf, als es Olein oder Oelsäure thut, weshalb das Destillat der Fette meist einen höheren Schmelzpunkt als die Fette selbst hat. Schneider[1]) gewann aus roher Oelsäure und oleinhaltenden Fetten Kohlenwasserstoffe von ähnlicher Zusammensetzung, aber gröfserer Flüchtigkeit (72 — 175°); durch Oxydation mit fixen Alkalien, mit Chromsäure oder Salpetersäure geben sie flüchtige fette Säuren; durch letzteres Mittel wurden die fetten Säuren von der Essigsäure bis einschliefslich der Caprylsäure dargestellt. Die Salpetersäure liefert deshalb eine gröfsere Anzahl Oxydationsproducte, weil ein harzartiger Nitrokörper, ähnlich dem von Redtenbacher bei Oxydation der Oelsäure beschriebenen, dieselben vor weiterer Zersetzung schützt.

8) Oelsäure, aus der ätherischen Lösung des Bleisalzes abgeschieden, gab, mit Schwefel destillirt, eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff und ein stark knoblauchartig riechendes Destillat, aus welchem sich Blättchen von Margarinsäure abschieden, welches ferner ein eigenthümliches schwefelhaltiges Oel, Schwefelodmyl, aber keine Fettsäure enthielt (die Oelsäure für sich destillirt, lieferte die letztere in reichlicher Menge, während keine Margarinsäure entstand). Anderson[2]).

9) Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich die Oelsäure in der Kälte zu Oleinschwefelsäure. Beim Erhitzen erfolgt unter Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure vollständige Zersetzung.

Ml.

Oelsaure Salze. Die Salze der reinen Oelsäure sind noch wenig untersucht; die Alkaliverbindungen sind in Wasser leicht löslich; die Erd- und Metalloxydsalze schwer oder nicht löslich in Wasser, löslicher in Weingeist, zum Theil leicht löslich in Aether.

Wegen der schwach sauren Eigenschaften der Säure ist es schwie-

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXX, S. 107.
[2]) Journ. für prakt. Chemie XLII, S. 4.

rig, Neutralsalze darzustellen, indem ihnen Wasser leicht Basis, Aether leicht Säure entzieht; wegen der leichten Oxydation konnten die Salze der edlen Metalle noch nicht rein erhalten werden, und die übrigen müssen im sauerstofffreien Raume getrocknet werden.

Oelsaures Aethyloxyd von Varrentrapp, aus nicht ganz reiner Oelsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt und mit Weingeist und Wasser gewaschen, ist eine ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, schwerer als Weingeist, schwer löslich in Weingeist, zersetzt sich bei der Destillation.

Oelsaures Ammoniak (unrein) entsteht, nach Chevreul, durch Vermischen von Oelsäure mit Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwickelung, scheidet sich gallertartig ab, löst sich in mehr Wasser, verliert beim Kochen Ammoniak, indem sich die Lösung trübt.

Oelsaurer Baryt, $BaO . C_{36} H_{33} O_3$, rein von Gottlieb (s. oben) dargestellt, erscheint, aus Weingeist umkrystallisirt, als blendend weifses, lockeres, schuppiges Pulver, das bei 100° nur wenig zusammenbackt, aber nicht schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether.

Oelsaures Bleioxyd, $PbO . C_{36} H_{33} O_3$, rein von Gottlieb durch Vermischen einer weingeistigen etwas verdünnten und abgekühlten Lösung von ölsaurem Natron und neutralem essigsauren Bleioxyd, durch schnelles Filtriren und Auswaschen an einem kühlen Ort dargestellt, ist nach dem Trocknen im leeren Raum ein leichtes, lockeres, weifses Pulver, welches beim Erwärmen auf 80° schmilzt, eine gelbe Flüssigkeit bildet und nach dem Erkalten zu einer spröden durchscheinenden Masse erstarrt; es ist leicht löslich in Aether. Mit oxydirt ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd gemengt, kommt es in den Pflastern der Apotheken vor.

Oelsaures Kali; gemengt mit oxydirt ölsaurem und Spuren von margarinsaurem Salz wird es gewonnen, wenn die Kaliseife des Oliven- oder Mandelöls wiederholt mit vielem Wasser behandelt wird; auf diese Weise scheidet sich das Margarinsäuresalz, besonders bei wiederholter Sättigung des freien Alkali, fast vollständig aus, worauf die Lösung mit einer hinlänglichen Quantität kohlensauren Kalis ausgesalzen, und das aufschwimmende ölsaure Kali abgenommen, ausgepresst, getrocknet und mit 34 Theilen wasserfreien Alkohols vom kohlensauren Kali getrennt wird. Bei langsamem Verdampfen der alkoholischen Lösung bilden sich bisweilen Krystalle; eingetrocknet ist das Salz farblos, leicht zu pulvern, geruchlos, bitter und alkalisch schmeckend; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an, schwillt mit mehr Wasser zu einer Gallerte an, die auf weiteren Wasserzusatz einen Seifenleim, dann eine klare Auflösung und endlich einen schleimigen Niederschlag von saurem Salz giebt. Das eben beschriebene Salz macht einen Hauptbestandtheil der Schmierseifen aus.

Oelsaures Lipyloxyd, auf synthetischem Wege noch nicht dargestellt, siehe Olein.

Oelsaures Natron gewann Gottlieb rein, indem er krystallisirte Oelsäure in absolutem Alkohol mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit kochte und schnell filtrirte, wobei der Alkoholdampf den Sauerstoff der Luft abhielt; Gottlieb benutzte die Lösung zur Darstellung anderer Salze.

Ein weniger reines Product erlangt man, nach Varrentrapp,

durch Verseifen der aus dem Bleisalz (siehe Darstellung der Oelsäure) abgeschiedenen Säure und wiederholtes Aussalzen der Seifenlösung mit Chlornatrium und kohlensaurem Natron; nach gehörigem Auspressen und vollständigem Trocknen löst man das Salz in absolutem Alkohol, aus dem es beim Erkalten gröfsten Theils auskrystallisirt. Beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung hinterbleibt es als halbdurchsichtige, amorphe, feste Mafse. Das Salz ist farblos, geruchlos, schmeckt alkalisch, zerfliefst nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, sehr wenig in Aether, macht einen Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Oelseifen, der Marseiller, Venetianer u. s. w. aus.

Oelsaures Silberoxyd konnte von Gottlieb aus reiner Oelsäure nicht dargestellt werden, weil das Silberoxyd sogleich reducirt wurde; als er eine weingeistige Lösung der theilweise oxydirten Oelsäure mit wenig Ammoniak und überschüssiger alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzte, fiel ein saures Salz, $AgO . C_{108} H_{98} O_{14}$ (vielleicht $AgO . C_{36} H_{32} O_4 + 2 C_{36} H_{33} O_5$), in losen Flocken nieder; das Salz war leicht auszuwaschen, bildete eine weiche gelblich weifse, schmierige Masse, welche im Vacuum leicht zu trocknen war, ohne sich zu schwärzen.

Die Lösungen der ölsauren Alkalien fällen die Lösungen der Bittererde, des Kalks, der Thonerde und anderer Metalloxyde mit den diesen Metallen in den Salzen eigenthümlichen Farben; die Kupferoxydverbindung ertheilt in geringer Menge grofsen Quantitäten Oel eine lebhaftgrüne Färbung. *Ml.*

Oelschwefelsäure s. Oleinschwefelsäure.

Oelseife s. Seife.

Oelstoff s. Elain.

Oelsüfs, Oelzucker, syn. mit Glycerin s. d.

Oenanthäther s. Oenanthyligsaures Aethyloxyd.

Oenanthal [1]). Oenanthol. Oenanthaldehyd. Oenanthyloxydhydrat. Oenanthylwasserstoff von Bussy. Ein aldehydartiger als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure 1845 von Bussy entdeckter Körper, der später von Williamson und Tilley genauer untersucht ist. Dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_{14} H_{14} O_2$; er lässt sich ansehen als das Aldehyd der Oenanthylreihe, als Oenanthyloxydhydrat $HO . C_{14} H_{13} O$ (Tilley), und hierfür spricht sein Verhalten im Allgemeinen, besonders gegen Ammoniak. Nach Williamson ist das Oenanthal wahrscheinlich $C_{28} H_{28} O_4$, und seine rationelle Formel $C_{14} H_{15} O . C_{14} H_{13} O_3$, d. i. die önanthylsaure Verbindung des Aethers der Reihe, in welcher die Oenanthylsäure die Essigsäure ver-

---

[1]) Literatur: Bussy: Journ. de Pharm. et de chim. [3me sér.] VIII, p. 321; Annal. der Chem. u. Pharm. LX, S. 246; Journ. für prakt. Chem. XXXVII, S. 92; Pharm. Centralbl. 1846, S. 169. — Williamson: Annal. der Chem. u. Pharm. LXI, S. 38; Pharm. Centralbl. 1847, S. 297; Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1847, S. 565. — Tilley: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVII, S. 105; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 313; Pharm. Centralbl. 1848, S. 645; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847, S. 566; Philosoph. Magazin XXXIII, S. 81.

tritt, also ein Homologon des essigsauren Aethyloxyds; dann müsste jedoch der Siedepunkt dieser Verbindung wohl höher liegen.

Das Oenanthal bildet sich in geringer Menge neben Oenanthylsäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl, auf Margarinsäure oder Stearinsäure; es bildet sich hauptsächlich bei der trockenen Destillation von Ricinusöl.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ricinusöl in einem Destillationsapparat zuletzt bis auf etwa 270° erhitzt; es sammelt sich in der Vorlage etwas wässerige Flüssigkeit und eine ölartige Substanz, die mit ihrem 5- bis 6fachen Volum Wasser nochmals destillirt wird, wobei nicht flüchtige fette Säuren zurückbleiben. Das Destillat wird nun mit Wasser geschüttelt, um das Acrolein fortzunehmen, dann mit Barytwasser zusammengebracht, um die fetten Säuren zu neutralisiren, worauf die zurückbleibende ölige Schicht getrennt und für sich destilllirt wird, und zwar wird der Theil des Destillats für sich aufgefangen, der bei 155° bis 158° übergeht (Bussy).

Oder die mit Wasser rectificirte ölige Masse wird im Wasserbade auf 100° erwärmt und dann Kohlensäure hindurchgeleitet, um alles Acrolein fortzutreiben; von dem Oel wird dann in einem Oelbade bei 155° etwa $^2/_3$ abdestillirt, dieses ist reines Oenanthal (Tilley).

Das Oenanthal ist eine farblose Flüssigkeit, sie bricht das Licht stark, hat ein specifisches Gewicht von 0,827 bei + 7°. Das Oenanthal riecht nicht unangenehm, etwas aromatisch, es schmeckt anfangs süfslich, später scharf, es löst sich wenig in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; im wasserfreien Zustande siedet es bei 155°; bei längerem Kochen steigt der Siedepunkt etwas, es tritt dann aber schon eine Zersetzung ein, die Flüssigkeit bräunt sich und nimmt, nach Bussy, selbst bei völligem Luftabschluss, eine saure Reaction an. Das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 4,1 gefunden, bei einer Verdichtung zu 4 Volumen berechnet es sich zu 4,0.

Mit Wasser zusammengebracht löst das Oenanthal eine geringe Menge Wasser auf, ohne sich zu trüben; die Flüssigkeit siedet dann schon unter 100°, indem Wasser mit etwas Oenanthal fortgeht. Einer Temperatur von — 5° bis 6° ausgesetzt, scheiden sich aus dem wasserhaltenden Oenanthal Krystalle von Oenanthalhydrat ab, $HO.C_{14}H_{13}O + HO$, die camphorähnlich sind.

Verbindungen des Oenanthals. Wird Oenanthal mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht, so bildet sich unter Temperaturerhöhung zuerst eine weifse krystallinische Substanz, die bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniak schnell wieder weich, und zuletzt flüssig wird. Hierbei absorbirt 1 Aeq. Oenanthal 1 Aeq. Ammoniak; es bildet sich also Oenanthalammoniak, $NH_3, HO.C_{14}H_{13}O$. Die Verbindung wird durch Mischen mit viel Wasser unter Abscheidung von Oenanthal zersetzt, während das Ammoniak sich in Wasser löst (Tilley).

Wird Oenanthalammoniak in starkem Weingeist gelöst und mit schwefliger Säure gesättigt, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der, aus nicht zu concentrirten Lösungen sich abscheidend, deutliche, glänzende, weifse Prismen bildet. Diese von Tilley entdeckte krystallinische Masse ist doppelt-schwefligsaures Oenanthalammoniak $(C_{14}H_{13}O.NH_3) + HO + 2SO_2$, eine analoge Verbindung wie das doppelt-schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak von Redtenbacher. Die Verbindung löst sich nur wenig in Alkohol, und beim Verdampfen der

Lösung wird ein Theil derselben zersetzt; Wasser löst die Ammoniakverbindung noch schwerer als Alkohol. Mit Wasser übergossen, zerlegen die Krystalle sich schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, es wird Oenanthal frei, und es bildet sich saures schwefligsaures Ammoniak; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren findet die Zerlegung noch leichter statt. Auf Platinblech erhitzt, zersetzt sich das schwefligsaure Oenanthal-Ammoniak leicht, es schwärzt sich und verbrennt mit Flamme.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff wird das Oenanthal-Ammoniak zersetzt; es bilden sich wahrscheinlich analoge Verbindungen wie aus Aldehydammoniak; diese Verbindungen sind noch nicht weiter untersucht.

Zersetzungen des Oenanthals. 1) Durch Sauerstoff. Das Oenanthal nimmt äufserst schnell an der Luft Sauerstoff auf und zeigt dann eine saure Reaction; schon ein Umgiefsen desselben in eine andere Flasche genügt, um es sauer reagiren zu machen.

2) Durch salpetersaures Silberoxyd. Setzt man zu Oenanthal etwas Ammoniak und dann etwas salpetersaures Silberoxyd, so bildet sich ein weifser Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit überziehen sich die Gefäfswände mit einem glänzenden Silberspiegel. Ob sich hierbei Oenanthylsäure oder önanthylige Säure bildet, ist nicht untersucht.

3) Durch Salpetersäure. a) Wird Oenanthal bei 0^0 mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht nicht zu starker Salpetersäure geschüttelt, so wird die Masse zuerst roth, die Farbe verschwindet jedoch wieder und in der Kälte bilden sich Krystalle, oder die Masse wird weich, butterartig, und ist nach dem Auspressen und Umschmelzen in Wasser weifs, hart und brüchig. Diese feste Masse, von Bussy entdeckt, hat noch genau dieselbe Zusammensetzung wie das Oenanthal sie hatte, es ist also ein Metaldehyd desselben. Das Metönanthal, $HO.C_{14}H_{13}O$ ist eine weifse, neutrale, geruchlose Masse, es bleibt bei -5^0 fest, schmilzt bei höherer Temperatur und siedet bei 230^0; das Destillat wird bei niederer Temperatur wieder fest. Es löst sich nicht in Wasser; wenig in kaltem, leichter in heifsem Weingeist, beim Erkalten krystallisirt es zum Theil heraus. Längere Zeit auf $+12^0$ erwärmt, wird es flüssig, und bleibt dann auch selbst bei -12^0 noch flüssig; erst wenn es längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt war, wird es wieder fest. Das flüssig gewordene Oenanthal ist geruchlos; Kali, Natron und Ammoniak wirken nicht darauf ein.

b) Wird 1 Thl. Oenanthal mit 1 Thl. Salpetersäure und 1 Thl. Wasser gemengt und destillirt, so enthält das Destillat ein Oel vom Geruch des chinesischen Zimmtöls, es enthält ferner flüchtige fette Säuren und Oenanthylsäure, im Rückstand findet sich aufser den letzteren Säuren auch Oxalsäure (Bussy).

Lässt man reines Oenanthal tropfenweise in eine Retorte mit starker Salpetersäure fallen, so bildet sich als flüchtiges Product Nitracrol, derselbe Körper, welcher von Redtenbacher als Zersetzungsproduct bei Einwirkung von Salpetersäure auf Choloidinsäure (s. d. Art. im Supplementband) erhalten wurde, es bildet sich ferner Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure. Die Oenanthylsäure, $HO.C_{14}H_{13}O_3$, entsteht aus dem Oenanthal einfach durch Aufnahme von Sauerstoff; die Capronsäure und die Oxalsäure entstehen wahrscheinlich gleichzeitig

aus Oenanthal oder Oenanthylsäure unter weiterer Aufnahme von Sauerstoff (Tilley):

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthal.}} + 7O = \underbrace{C_{12}H_{11}O_3}_{\text{Capronsäure.}} + \underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} + 3HO.$$

Concentrirte Salpetersäure zerstört bei höherer Temperatur das Oenanthal vollständig.

4) Durch Chromsäure. Lässt man einige Tropfen Oenanthal auf krystallisirte Chromsäure fallen, so entzündet es sich unter einer schwachen Explosion. Beim Erhitzen von Oenanthal mit Schwefelsäure, Wasser und saurem chromsauren Kali bildet sich Oenanthylsäure.

5) Durch Chlor. Wird Chlorgas in Oenanthal geleitet, so wird es unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure absorbirt, es bildet sich ein chlorhaltendes dickflüssiges Oel, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$, welches nicht unangenehm, dem Kautschuk etwas ähnlich riecht, es ist schwerer als Wasser, wird aber dadurch nicht zersetzt.

6) Durch Salzsäure. Wird Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Oenanthal geleitet, so bildet sich ein dickflüssiges Gemenge, aus welchem Wasser eine ätherartige Flüssigkeit abscheidet, die ähnliche Eigenschaften wie das önanthylsaure Aethyloxyd, und auch dessen Zusammensetzung hat. Williamson schliefst daraus, dass das Oenanthal die Oenanthylsäure fertig gebildet enthält, ähnlich wie, nach Smith, der Wallrath die Cetylsäure; das Oenanthal wäre dann $C_{14}H_{15}O . C_{14}H_{13}O_3$; freilich ist es noch nicht gelungen, den Körper $C_{14}H_{15}O$ oder sein Hydrat, den Alkohol der Oenanthylreihe, darzustellen; auch zeigt andererseits das Oenanthal gegen salpetersaures Silberoxyd und gegen Ammoniak ganz das Verhalten der Aldehyde, so dass es noch weiterer Beweise für die Ansicht von Williamson bedarf.

7) Durch Kali. a) Schmelzendes Kalihydrat zerlegt das Oenanthal leicht. Lässt man die Flüssigkeit tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, oder erhitzt man es vorsichtig mit Kali-Kalk, so entweicht Wasserstoff und es bildet sich önanthylsaures Salz; die Zersetzung ist hier eine einfache Oxydation:

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthal.}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{14}H_{13}O_3}_{\text{Oenanthylsäure.}} + 2H.$$

Wässerige Kalilauge zerlegt das Oenanthal nur langsam, es findet jedoch eine Einwirkung statt, wenn das Oenanthal längere Zeit mit der Kalilauge digerirt wird; dabei verschwindet nach und nach der Geruch des Oenanthals und es bildet sich ein Oel, welches reicher an Kohlenstoff ist.

Um dieses Oel reiner zu erhalten, wird (nach Tilley) 1 Theil Oenanthal mit 5 bis 6 Theilen Kalihydrat zusammengebracht; die Mischung bleibt einige Zeit in einem verschlossenen Gefäfs stehen und wird dann auf 120° erwärmt, wobei sie dickflüssig wird; sie wird sodann mit viel Wasser versetzt, wodurch sich ein Oel abscheidet, während önanthylsaures Kali sich löst; das Oel wird, um es zu reinigen, mit Wasser destillirt. Tilley, der dieses Oel entdeckte, nennt es Oenanthylwasserstoff, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14}H_{14}O$ ausgedrückt; seine Bildung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass 3 Aeq. Oenanthal ($3\,C_{14}H_{14}O_2$) zerfallen in 1 Aeq.

Oenanthylsäure ($HO . C_{14} H_{13} O_3$) und 2 Aeq. Oenanthylwasserstoff. Es ist nicht genau nachgewiesen, ob nur diese Producte entstehen, ob nicht auch Gase sich entwickeln, und ob die genannten Körper sich in den angegebenen Quantitäten bilden. Auch über die Constitution dieses Körpers, die näher untersucht zu werden verdient, so wie über sein Atomgewicht ist noch nichts bekannt; hat er die angegebene Zusammensetzung, so ist er vielleicht $C_{28} H_{28} O_2$. Die Analysen stimmen genau mit der angegebenen Formel, sonst könnte dieser Körper vielleicht das von Williamson im Oenanthal angenommene Oxyd, $C_{14} H_{15} O$, der Oenanthyl-Aether seyn, oder es könnte das Oenanthyloxyd seyn, $C_{14} H_{13} O$; hierüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Dieser sogenannte Oenanthylwasserstoff riecht schwach nach Citronen, er ist flüssig und farblos, mit Wasser destillirt er schwierig über, für sich destillirt er bei 220°, wird dabei aber theilweise zersetzt und färbt sich braun. Er löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; entzündet brennt er mit heller, schwach rufsender Flamme. Tropfenweise zu starker Salpetersäure gemischt, wird der Oenanthylwasserstoff aufgelöst und rasch oxydirt, wobei sich nur Oenanthylsäure bildet; mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt er sich, es entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich önanthylsaures Kali, gleichzeitig entsteht aber auch ein pechartiger Körper, wahrscheinlich ein secundäres Product.

8) Durch kaustischen Baryt. Wird das Oenanthal mit Baryt im Ueberschuss erhitzt, so bildet sich neben önanthylsaurem Salz ein Oel vom Geruch des Anisöls, welches nicht weiter untersucht ist.

Fe.

Oenanthalammoniak s. unter Oenanthal, Verbindungen.

Oenanthaldehyd syn. mit Oenanthal.

Oenanthalhydrat s. Oenanthal S. 655.

Oenanthin nennt Fauré [1]) einen Stoff, der nach ihm in mehreren feinen Medoc-Weinen namentlich in gröfserer Menge im Chateau-Margaux enthalten ist, sich in geringeren Weinen dagegen nicht finden soll; die Gegenwart des Oenanthins, welches aber immer nur in sehr geringer Menge im Wein enthalten ist, soll die Ursache des ölartigen, weichen und milden Geschmacks der genannten feinen Weine seyn. Das Oenanthin ist nicht im Weinmost enthalten, sondern entsteht erst bei der Gährung; ob bei der stürmischen Hauptgährung oder bei der langsamen Nachgährung, ist nicht ausgemacht; es bildet sich, nach Fauré's Ansicht, vielleicht aus dem Pectin oder aus dem Schleim, oder aus beiden Bestandtheilen, denen es sich seinen Eigenschaften nach auch nähert. Um das Oenanthin abzuscheiden, wird der

---

[1]) Journ. de chim. médical X, p. 280, und Jahresbericht von Berzelius XXV, S. 745. Das französische Original ist etwas undeutlich hinsichtlich der Darstellung des sogenannten Oenanthins, es ist nur gesagt, dass der Körper aus dem Weinextract durch Zusatz von Alkohol getrennt und dann durch zweimalige Behandlung mit Wasser und starkem Weingeist gereinigt werden soll. Berzelius giebt danach an, dass es in Weingeist gelöst und durch Wasser ausgefällt werden soll; diese Angabe kann nur auf einem Irrthum beruhen, da Fauré vorher von der wässerigen Lösung des Oenanthins spricht.

Wein zuerst mit Leim versetzt, um den Farbstoff und die Gerbsäure abzuscheiden, die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Extractdicke eingedampft; der Rückstand wird mit Alkohol von 0,85 behandelt und das Coagulum darin ausgeknetet; danach wird die unlösliche Masse in mit Alkohol versetztem Wasser gelöst, das Filtrat mit starkem Alkohol gefällt und diese Reinigung mehrere Mal wiederholt. Das so dargestellte Oenanthin ist eine hellgelbliche, schleimige, zähe, fadenziehende Masse, fast elastisch wie Kautschuk; nach dem Trocknen bildet es ein graues Pulver; es ist löslich in Wasser, aber unlöslich in starkem Alkohol; aus der wässerigen Auflösung wird es durch Gerbsäure und durch schwachen Weingeist nicht gefällt; die Lösung wird beim Kochen mit Wasser nicht coagulirt; beim längern Kochen derselben für sich, oder nach Zusatz von Schwefelsäure bildet sich kein Zucker; Salpetersäure giebt mit Oenanthin weder Schleimsäure noch Oxalsäure.

Die Untersuchung dieses Körpers lässt es zweifelhaft, ob das Oenanthin ein eigenthümlicher Körper ist oder nicht, ob es nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen sey. *Fe.*

Oenanthinharz, Oenanthin nennt Gerding ein von ihm aus der *Oenantha fistulosa* dargestelltes harziges Extract. Zu seiner Darstellung wird das frische Kraut wiederholt mit 80procentigem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit mit essigsaurem Blei gefällt, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, worauf die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird. Es bleibt hierbei das sogenannte Oenanthinharz als eine harzähnliche, schwarzbräunliche, klebrige Masse zurück. Es hat einen narkotischen Geruch und einen widrig kratzenden Geschmack, in Gaben von 1 Gran bewirkt es gelindes Erbrechen. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, aber leicht in warmem Weingeist, in Aether ist es wenig löslich. Es löst sich in warmer Essigsäure, Ammoniak bewirkt in der Lösung einen braunen, pulverförmigen Niederschlag, welchen Gerding für reineres Oenanthin hält. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich aus dem Oenanthin Ammoniak. Dieses sogenannte Oenanthin ist jedenfalls ein unreines Gemenge verschiedenartiger Körper, und es erscheint nicht passend, einem solchen Gemenge einen besonderen Namen zu geben. *Fe.*

Oenanthol syn. mit Oenanthal.

Oenanthoxyd syn. mit Oenanthyloxyd.

Oenanthsäure von Liebig und Pelouze syn. mit Oenanthylige Säure.

Oenanthsäure von Tilley syn. mit Oenanthylsäure.

Oenanthyl. Das Radical der Oenanthylreihe, welches zunächst in dem Oenanthal und der Oenanthylsäure enthalten ist. Nimmt man das Oenanthal ($C_{14}H_{14}O_2$), analog dem Bittermandelöl, mit Bussy für Oenanthylwasserstoff, so ist das Oenanthyl $= C_{14}H_{13}O_2$,

das Oenanthal dann $C_{14}H_{13}O_2 + H$

die wasserfreie Oenanthylsäure $C_{14}H_{13}O_2 + O$.

Tilley nimmt das Oenanthyl $= C_{14}H_{13}O$

Oenanthal $= C_{14}H_{13}O + HO$

Wasserfreie Oenanthylsäure $= C_{14}H_{13}O + O_2$
Tilley's Oenanthylwasserstoff $= C_{14}H_{13}O + H$.

Setzt man das Oenanthyl homolog dem Acetyl, zu $C_{14}H_{13} = Oe$, so ist das Oenanthal $= OeO . HO$, das Oenanthyloxydhydrat, das Oenanthylaldehyd,
die Oenanthsäure von Liebig und Pelouze, die önanthylige Säure $= OeO_2$,
die Oenanthylsäure $= OeO_3 . HO$.
Tilley's Oenanthylwasserstoff $= OeO + H$, eine Wasserstoffverbindung des Oenanthyloxyds. *Fe.*

Oenanthylaldehyd, syn. mit Oenanthal.

Oenanthylalkohol. Der Alkohol der Oenanthylreihe, $C_{14}H_{16}O_2$ oder $C_{14}H_{15}O + HO$, ist bis jetzt noch nicht bekannt; nach einer früheren Mittheilung im l'Institut (1851, p. 257) sollte freilich Bouis ihn durch Behandlung von Ricinolamid oder Ricinölsäure so wie von Ricinusöl mit Kalihydrat erhalten haben; nach einem anderen Bericht über die Arbeit von Bouis [1]) ist das Zersetzungsprodukt jedoch nicht Oenanthylalkohol, sondern Caprylalkohol (s. den Art. im Supplementband), und diese letztere Angabe ist durch die neueste Untersuchung von Moschnin [2]) bestätigt. *Fe.*

Oenanthylige Säure. Oenanthsäure von Liebig und Pelouze; Weinblumensäure; Sitinsäure nach Berzelius. Eine der Reihe der fetten Säuren angehörende Säure, 1836 von Liebig und Pelouze entdeckt, welche sie theils frei, theils als Aethersalz im Weinfuselöl fanden. Die Zusammensetzung der Säure ist, nach Liebig und Pelouze, $HO . C_{14}H_{13}O_2$. Nach der Vermuthung von Delffs ist diese Säure identisch mit der von Redtenbacher entdeckten Pelargonsäure, und ihre Zusammensetzung daher $HO . C_{18}H_{17}O_3$. Die procentische Zusammensetzung ist fast genau dieselbe (68,3 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff nach der ersten, 68,8 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff nach der letzten Formel); auch die Analysen der Aethyloxydverbindung stimmen fast genau zu beiden Formeln, es zeigt sich jedoch der wesentliche Unterschied, dass die Pelargonsäure bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig ist (nach Cahours), die önanthylige Säure dagegen beim Erhitzen unter Verlust des Hydratwassers wasserfreie önanthylige Säure giebt; überdies ist es nicht nachgewiesen, dass Delffs dieselbe Substanz hatte, wie Liebig und Pelouze.

Die Entdecker hatten die Säure nach ihrem Vorkommen im Wein benannt, aus οἶνος Wein und ἄνθος Blume. Mulder fand dieselbe Säure später im Fuselöl des Kornbranntweins, und Berzelius nannte die Säure daher Sitinsäure von σῖτος, Getreide. Wöhler vermuthet, dass eine Verbindung dieser Säure auch in den Quitten enthalten sey. Nach Laurent bildet die Säure sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure; nach der Angabe von Bromeis ist aber das, was Laurent für önanthyligsaures Aethyloxyd nahm, ein Gemenge von azoleinsaurem (önanthylsaurem) Aether mit reinem Aether.

---

[1]) Compt. rend. de l'académie se XXXIII, p. 141.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXXVII, S. 111.

Das Weinfuselöl, welches zur Darstellung der Oenanthsäure benutzt wird, ist nur in geringer Menge, etwa $^1/_{40000}$, im Wein enthalten es ist dieses Oel nicht die Ursache des eigenthümlichen Aromas, der Blume, welcher die einzelnen Weinsorten von einander unterscheidet, sondern es erscheint mehr als der riechende Körper, der allen oder vielen Weinen gemein ist, und der sich z. B. in einer leeren Flasche, die Wein enthielt, noch nach längerer Zeit bemerkbar macht; es ist jedoch möglich, dass hier auch verschiedene, aber ähnliche Körper diesen Geruch hervorbringen. Das Weinfuselöl kann durch Destillation von Wein oder von Weinhefe erhalten werden; die Weinhefe wird, wenn sie zu dickflüssig ist, mit etwas Wasser versetzt und dann vorsichtig destillirt. Das Destillat, der Weinhefenbranntwein, von etwa 30 Proc. Alkoholgehalt, wird nochmals rectificirt, um ihn 50- bis 60grädig zu erhalten; bei dieser Rectification geht gegen Ende derselben mit dem schwächeren Branntwein das Fuselöl über. Dieses ist ein Gemenge von freier Oenanthsäure mit önanthyligsaurem Aethyloxyd, es wird mit kaustischem Kali erhitzt, wobei es sich schnell zersetzt; durch Zersetzung des Kalisalzes mit Säure scheidet sich die önanthylige Säure in flüssiger Form ab; sie wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium, oder im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Nach Laurent soll sich önanthylige Säure bilden, wenn Oelsäure mit ihrem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht 4 bis 5 Stunden bei gelinder Wärme digerirt wird. Um die gebildete önanthylige Säure von den zahlreichen anderen Producten zu trennen, wird das Oel, nach Abscheidung der Salpetersäure abgewaschen, mit 2 Theilen Alkohol und $^1/_2$ Theil Schwefelsäure digerirt und dann destillirt; es soll hier mit den Alkoholdämpfen önanthyligsaurer Aether übergehen; der Rückstand in der Retorte, welcher noch mehr von dem Aether enthält, wird mit Wasser übergossen und nochmals destillirt. Aus dem ersten alkoholischen Destillat wird das önanthyligsaure Aethyloxyd durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Erhitzen mit Kali dann zersetzt. Es verdient jedenfalls untersucht zu werden, ob die flüchtige fette Säure, welche hier aus der Oelsäure entstanden ist, wirklich önanthylige Säure, oder ob es Oenanthylsäure ist.

Aus dem bei der Destillation von Getreidebranntwein sich bildenden Fuselöl, welches in Brennereien zuweilen in gröfserer Menge erhalten wird, lässt sich die önanthylige Säure leicht ausscheiden durch Destilliren mit kohlensaurem Natron, wobei Oenanthäther und Kornöl mit den Wasserdämpfen übergehen, während önanthyligsaures und margarinsaures Kali zurückbleiben; durch Zusatz von Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol soll die Oenanthsäure rein erhalten werden. 100000 Thle. Kornbranntwein enthalten (nach Mulder) 3 Thle. önanthylige Säure und nahe 1 Thl. Oenanthäther.

Das Hydrat der önanthyligen Säure, $HO \cdot C_{14}H_{13}O_2$, ist bei 13° weich, butterartig, weifs; bis 15° schmilzt es zu einem farblosen Oel, es ist in reinem Zustande geruchlos und geschmacklos, es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die Lösungen röthen Lackmus.

Die önanthylige Säure fängt bei 260° an zu sieden; hierbei geht zuerst Wasser neben önanthyliger Säure über, während der Siedpunkt steigt, zuletzt bis 290°; bei höherer Temperatur geht dann wasserfreie Säure, $C_{14}H_{13}O_2$, über, welche bei 31° zu einer weichen, halbdurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Aus einer Auf-

lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die wasserfreie Säure beim freiwilligen Verdampfen unverändert in krystallinischen, der Margarinsäure ähnlichen Blättern; aus einer Lösung in Alkohol von 0,833 specif. Gewicht krystallisirt nur ein Theil der Säure wasserfrei, zuletzt scheidet sich wieder Hydrat ab.

Auch durch Einwirkung von Chlorcalcium auf das Hydrat der önanthyligen Säure soll wasserfreie Säure erhalten werden.

Bei langsamer Verdunstung einer Lösung von Oenanthsäurehydrat in Alkohol bleibt dieses in Verbindung mit noch ein Aeq. Wasser, $HO.C_{14}H_{13}O_2+HO$, als ein Oel zurück, welches bei 20° 0,88 specif. Gewicht hat, beim Erwärmen aber leicht 1 Atom Wasser verliert und dann butterartig erstarrt. (Mulder.)

Die Zersetzungen der önanthyligen Säure sind kaum untersucht. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure bei sehr niedriger Temperatur ohne Veränderung, schon bei ganz gelinder Erwärmung findet jedoch Zersetzung statt, die Lösung färbt sich braun, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, wahrscheinlich eine gepaarte Schwefelsäure.

Salpetersäure wirkt zersetzend auf önanthylige Säure ein, die hier entstehenden Producte sind nicht näher untersucht.

Mit braunem Bleihyperoxyd zusammengeschmolzen, entsteht erst bei sehr hoher Temperatur, bei welcher ein Theil der önanthyligen Säure schon anfängt sich zu zersetzen, eine Verbindung, indem sich auch etwas Gas entwickelt; das Bleisalz, welches hier entsteht, soll aber unveränderte önanthylige Säure enthalten, so dass auf diese Weise keine Oenanthylsäure zu entstehen scheint. *Fe.*

Oenanthyligsaure Salze. Oenanthsaure Salze von Liebig und Pelouze. Sitinsaure Salze. Die önanthylige Säure verhält sich den übrigen fetten Säuren ganz ähnlich, sie zersetzt die kohlensauren Alkalien; ihre alkalischen Salze sind in Wasser löslich und zerfallen bei Zusatz von Wasser unter Abscheidung saurer Salze; die sauren Salze reagiren neutral, die neutralen Salze basisch. Die Salze der Erden und der schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, in Alkohol zum Theil löslich, sie werden beim Auswaschen sehr leicht zersetzt, so dass meist Salze von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden, Gemenge von neutralem und saurem Salz.

Oenanthyligsaures Aethyloxyd, Oenanthäther, $C_4H_5O.C_{14}H_{13}O_2$. Die önanthylige Säure verbindet sich in alkoholischer Lösung unter Einfluss von Schwefelsäure leicht mit Aethyloxyd. Auch beim Zusammenschmelzen und Erhitzen auf 150° von 5 Thln. ätherschwefelsaurem Kali und 1 Thl. Oenanthsäure bildet sich Oenanthsäureäther. Dieser Aether macht den gröfsten Theil des Weinfuselöls (s. dessen Darstellung unter: önanthylige Säure) aus; Wöhler glaubt, dass önanthyligsaures Aethyloxyd die Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Quitten sey.

Um den Aether aus dem Weinfuselöl darzustellen, wird das rohe Oel mit kohlensaurem Natron geschüttelt; beim Erhitzen der milchigen Flüssigkeit bis zum Sieden scheidet sich der reine Aether als ein leichtes Oel ab, welches über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das önanthyligsaure Aethyloxyd ist farblos und dünnflüssig, es zeigt den Weingeruch, aber in fast betäubendem Grade, und hat einen

scharfen, unangenehmen Geschmack, sein specif. Gewicht ist 0,862. Der Oenanthäther ist in Wasser nicht bemerkbar löslich, in Weingeist, selbst in verdünntem, und in Aether ist er sehr löslich. Er siedet für sich zwischen 225° und 230°, seine Dampfdichte ist 10,4, wonach ein Aeq. = 2 Volumen wäre.

Mit Wasser destillirt der Aether, aber nur in geringer Menge, schon bei 100° über, mit 1000 Thln. Wasser verflüchtigen sich etwa 12 Theile Aether.

Durch die fixen, ätzenden Alkalien wird der Aether schnell zerlegt. Die kohlensauren Alkalien wirken nicht merkbar zersetzend ein; auch Ammoniak zeigt keine Einwirkung, weder in wässeriger Lösung noch in Gasform.

Chlor wird von dem önanthyligsauren Aethyloxyd in grofser Menge absorbirt, dieser erhitzt sich damit und wird unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure gelb. Sobald sich keine Salzsäure mehr bildet, wird die Flüssigkeit zuerst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und endlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die syrupdicke, so erhaltene Flüssigkeit ist eine Verbindung von chlorönanthyliger Säure mit Chloräther, $C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O \,.\, C_{14} \left\{\begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser Aether riecht angenehm, schmeckt jedoch bitter und unangenehm, hat ein specif. Gewicht von 1,29 bei 16°, er löst sich erst in 15 bis 16 Thln. absoluten Alkohols. Beim Erhitzen schwärzt er sich und zersetzt sich, ehe er ins Kochen kommt unter Entwickelung von Salzsäure. Durch Digestion mit wässeriger Kalilösung wird dieser Aether nur langsam zersetzt, es bildet sich Chlorkalium, essigsaures Kali und chlorönanthyligsaures Kali, aus welch letzterem Salz bei Zusatz von Salzsäure die chlorönanthylige Säure in Gestalt eines Oels niederfällt; ihre Zusammensetzung ist: $HO \,.\, C_{14} \left\{\begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$, sie bildet ein in reinem Zustande farbloses Oel, welches geruchlos, aber von unangenehmem Geschmack ist, es röthet Lackmus, ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen (Malaguti).

Oenanthyligsaures Bleioxyd. Wird eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit önanthyligsaurem Natron gefällt, so bildet sich ein Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen ein saures Salz ist, welches auf 2 Aeq. Bleioxyd 3 Aeq. Säure enthält.

Wird önanthylige Säure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Blei geschüttelt, so bildet sich sogleich ein weifser flockiger Niederschlag von saurem Bleisalz, welches in Wasser unlöslich ist, beim Erhitzen damit zusammenschmilzt, in Weingeist sich aber löst, und aus einer gesättigten heifsen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt; es ist jedoch sehr schwierig, das Salz auf diese Weise frei von anhängender Säure zu erhalten.

Oenanthyligsaures Kali. Wird die Säure mit Kalilösung versetzt, bis die Flüssigkeit möglichst neutral reagirt, so scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung ein saures Kalisalz in feinen Nadeln ab.

Das neutrale Salz ist nur in Lösung bekannt.

Oenanthyligsaures Kupferoxyd. Wird das neutrale Natronsalz mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, so bildet sich ein Niederschlag von neutralem Salz.

Aus einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd bilden sich beim

Schütteln mit Oenanthsäure Flocken eines sauren Kupfersalzes, die sich ganz ebenso verhalten, wie das auf gleiche Weise gebildete Bleisalz.

Oenanthyligsaures Natron. Wird önanthylige Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, die Lösung eingedampft und mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, so gesteht beim Erkalten diese Lösung zu einer durchscheinenden Seifengallerte.

Oenanthyligsaures Silberoxyd. Beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit önanthyligsaurem Natron bildet sich ein weifser Niederschlag, der nach dem Auswaschen auf 2 Aeq. Metalloxyd 3 Aeq. Säure enthält. *Fe.*

Oenanthyloxyd s. Oenanthal S. 658.

Oenanthyloxydhydrat syn. mit Oenanthal (s. d.).

Oenanthylsäure[1]). Oenanthsäure von Tilley. Azoleinsäure von Laurent. Aboleinsäure nach Berzelius. Die Azoleinsäure (vergl. Bd. I, S. 652) wurde zuerst von Laurent, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erhalten, wonach das Product benannt wurde, Berzelius verwandelte diesen Namen, weil die Verbindung keinen Stickstoff enthält, in Aboleinsäure; dieselbe Säure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Margarinsäure und Stearinsäure (Bromeis), oder auf Wachs (Gerhardt) und Wallrath (Radcliff); durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl stellt Tilley die Oenanthylsäure dar, welche ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach identisch ist mit der Azoleinsäure von Laurent; dieselbe Säure entsteht auch durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation von Rüböl sich bilden, mittelst Salpetersäure (Schneider), so wie neben anderen fetten Säuren bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl (Cahours), weiter namentlich durch Oxydation des Oenanthals mittelst Salpetersäure Chromsäure oder Kalihydrat (s. den Art. Oenanthal). Laurent hatte zuerst der Azoleinsäure die Formel $C_{13}H_{13}O_4$ gegeben, Bromeis fand für ihre Zusammensetzung $HO . C_{14}H_{13}O_3$. Die gleiche Zusammensetzung hat nach Tilley u. A. die Oenanthylsäure. Da für die Oenanthsäure im Wein Liebig und Pelouze die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2$ gefunden hatten, so nannte Tilley, weil beide Säuren als Oxyde des gleichen Radicals $C_{14}H_{13}$ angesehen werden können, die Säure des Weinäthers önanthylige Säure, die neue Säure aber Oenanthylsäure; ob beide Säuren wirklich dasselbe Radical enthalten, ist noch zweifelhaft.

Die Darstellung von reiner Azoleinsäure aus Oelsäure ist schwierig; Oelsäure wird in einer Retorte mit Vorlage mit einem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht gekocht, und das saure Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen; nach 12 Stunden etwa wird die saure Flüssigkeit von dem Oel getrennt und dieses mit einer neuen Menge Säure nochmals 12 Stunden gekocht, darauf wieder die ölige Masse mit einer frischen Menge Salpetersäure gekocht, bis, nachdem etwa 6mal neue Salpetersäure angewendet wurde, ungefähr $^4/_5$ der Oel-

---

[1]) Literatur (s. zum Theil bei Oenanthal, dann ferner an folgenden Orten): Annal. der Chem. und Pharmac. LIX, S. 50, LXX, S. 109, LXXIII, S. 200; Compt. rend. de l'académ. XXI. p. 143, XXV, p. 724; Pharmac. Centralbl. 1848, S. 75, 1850, S. 631.

säure gelöst ist. Das rückständige Oel ist ein Gemenge von Oelsäure mit Oenanthylsäure, dieses wird mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, mit etwas Schwefelsäure gemischt und destillirt; es bildet sich ölsaures und azoleinsaures Aethyloxyd, das letztere geht mit den Alkoholdämpfen in die Vorlage über; der Rückstand in der Retorte ist ölsaures Aethyloxyd neben Azoleinäther; dieser Rückstand wird mit Wasser versetzt und destillirt, um den letzteren zu trennen. Das Destillat wird dann mit Kali bis zur Zersetzung des Aethers gekocht, und das azoleinsaure Kali mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt.

Aus dem Gemenge von Oelsäure und Azoleinsäure lässt sich die letztere auch unmittelbar durch Destillation mit Wasser abscheiden, aber langsam und unvollständig, die Azoleinsäure sammelt sich auf dem wässerigen Destillat in öligen Tropfen.

Leichter und reiner als aus Oelsäure erhält man die Oenanthylsäure durch Destillation von Ricinusöl mit Salpetersäure; 1 Thl. Ricinusöl wird mit 2 Thln. Salpetersäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in einer Retorte erhitzt. Beim Erwärmen wird die Einwirkung plötzlich so lebhaft, dass die Retorte schnell vom Feuer entfernt werden muss. Sobald die Heftigkeit der Reaction nachgelassen hat, wird von Neuem und so stark erhitzt, dass sich Stickoxydgas entwickelt; nach einigen Tagen ist dann alles Oel vollständig zersetzt; in der Vorlage findet sich Wasser und Oenanthylsäure; in der Retorte bleibt ein dickes Fett zurück, das zuerst, um alle Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser abgewaschen und dann mit Wasser destillirt wird, wobei noch Oenanthylsäure übergeht. Die auf dem Destillat schwimmende ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen und rectificirt, dann abgenommen und über glasiger Phosphorsäure getrocknet (Tilley).

Auch durch Destillation von reinem oder unreinem Oenanthal mit Salpetersäure kann die Oenanthylsäure dargestellt werden. Ricinusöl wird der trockenen Destillation unterworfen, das dabei erhaltene Oel über Kalihydrat rectificirt und sodann mit seinen gleichem Gewicht Salpetersäure, welche vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, erhitzt; das Product wird zuerst mit Wasser gewaschen, und dann damit rectificirt (Bussy). Wird Oenanthal mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich aufser Oenanthylsäure auch Capronsäure und Nitracrol, welche Producte sich im Destillat finden; die genannten fetten Säuren finden sich jedoch zum gröfsten Theil und neben Oxalsäure im Rückstand, der mit Wasser gewaschen und dann damit destillirt wird. Die auf dem Destillat erhaltene ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen, und mit Barytwasser gesättigt; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schiefst zuerst der önanthylsaure Baryt in glänzenden Tafeln an, erst später krystallisirt der capronsaure Baryt in büschelförmigen Krystallen; aus dem önanthylsauren Baryt wird durch Zusatz von Salzsäure die Oenanthylsäure abgeschieden (Tilley).

Die Oenanthylsäure ist eine ölartige farblose Flüssigkeit, sie schmeckt reizend und stechend, hat einen eigenthümlichen Geruch, schwach aromatisch und zugleich schweifsähnlich; der Geruch wird stärker beim Erwärmen, er haftet stark an den Fingern. Mit Wasser lässt die Säure sich ohne Veränderung destilliren; für sich siedet sie bei 148° (? Tilley, wahrscheinlicher bei 214°), einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, zersetzt sie sich plötzlich unter Schwärzung und bildet brenzliche

Producte, die Säure lässt sich daher ohne Wasser nicht unverändert destilliren. Sie löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether; ihre Lösungen röthen Lackmus. Bei hoher Temperatur lässt die Säure sich entzünden und brennt mit heller, kaum rufsender Flamme.

Die Zersetzungen der Oenanthylsäure sind bis jetzt wenig studirt. 1) Durch Phosphorchlorid. Wird Oenanthylsäure mit Phosphorchlorid erwärmt, so bildet sich neben Phosphoroxychlorid eine dem Benzoylchlorid ähnliche Verbindung, wahrscheinlich: $C_{14}H_{13}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ eine Verbindung, welche mit Wasser sich zerlegt in Salzsäure und Oenanthylsäure; bei Einwirkung von Weingeist bildet sich önanthylsaures Aethyloxyd.

2) Durch Elektrolyse. Wird eine Lösung von önanthylsaurem Kali mittelst des galvanischen Stroms zersetzt, so entweicht Kohlensäure und Wasserstoff, die Lösung enthält einfach und doppelt kohlensaures Kali; auf der Flüssigkeit schwimmt eine ölige Schicht. Dieses Oel ist ein Gemenge verschiedener Substanzen; über Chlorcalcium getrocknet, fängt es schon bei 130° an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber allmälig auf 232°; ein grofser Theil des Oels geht bei 190° über, doch lässt sich so keine vollständige Trennung zu Wege bringen. Wird das Oel mit weingeistiger Kalilösung in einer Retorte erhitzt, so bleibt önanthylsaures Kali zurück; aus dem alkoholischen Destillat wird durch Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, welches zwischen 170° und 210° siedet, der gröfsere Theil geht jedoch bei 202° über. Das hier übergehende Oel ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{13}$, das Radical des unbekannten Capronalkohols, welchen Kohlenwasserstoff die Entdecker Brazier und Gossleth[1]) daher Caproyl nennen (s. d. Art. im Supplement S. 720).

Bei der Destillation des durch die Elektrolyse von önanthylsaurem Kali nach der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Oels geht vor dem Caproyl ein indifferenter Kohlenwasserstoff, C_nH_n, über, der einen ziemlich constanten Siedpunkt von nahe 175° zeigt, danach wäre vielleicht $n = 24$, also $C_{24}H_{24}$. *Fe.*

Oenanthylsaure Salze. Azoleinsaure Salze. Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Ganzen wie die Salze der anderen fetten Säuren; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der erdigen Alkalien sind schwer löslich, die der anderen Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber zum Theil löslich in Alkohol. Die trockenen Salze werden von Wasser schwer befeuchtet.

Oenanthylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{14}H_{13}O_3$. Die Verbindung bildet sich leicht bei der Destillation von Oenanthylsäure mit Alkohol und etwas Schwefelsäure, oder wenn die weingeistige Lösung der Säure, oder die des Oenanthals (nach Williamson) mit Salzsäuregas gesättigt wird. Am besten wird die Lösung von Oenanthylsäure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, die saure Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und dann destillirt; Wasser scheidet

---

[1]) Brazier und Gossleth Annal. der Chem. und Pharm. LXXV, S. 268. — Journ. für prakt. Chem. LIV, S. 216. Pharmac. Centralbl. 1851, S. 291. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1850 S. 400.

aus dem Destillat den Aether ab; er wird mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet.

Der önanthylsaure Aether ist eine farblose Flüssigkeit, in einer Frostmischung erstarrt er krystallinisch; er riecht angenehm obstartig, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, darin nicht ganz unlöslich; leicht löslich in Alkohol oder Aether; er brennt mit heller blauer Flamme ohne zu rufsen.

Das önanthylsaure Ammoniak ist leicht löslich; die Oenanthylsäure löst sich in wässerigem Ammoniak.

Oenanthylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_{13}O_3$. Das Salz wird in wasserfreien Krystallen erhalten, wenn eine heifse Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum versetzt wird, oder wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhitzt. Das Salz krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schüppchen oder Blättern, oder in harten lanzettförmigen Tafeln, zuweilen in seidenartigen Vegetationen. Der önanthylsaure Baryt schmeckt bitter, ist für sich geruchlos, ertheilt den Fingern jedoch einen unangenehmen Geruch, das Salz wird, wenn vollkommen trocken, schwierig von kaltem Wasser benetzt, es löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, leichter in heifsem Alkohol, krystallisirt beim Erkalten fast vollständig heraus (Arzbächer); 400 Thle. Alkohol von 86 Proc. lösen nur 1 Thl. des Barytsalzes (Bussy). In Aether ist es nicht löslich.

Oenanthylsaures Bleioxyd. Das Salz bildet sich beim Fällen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd; es ist ein citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol, woraus es beim Erkalten in kleinen krystallinischen Schuppen sich abscheidet.

Oenanthylsaures Kali. Das Salz krystallisirt nicht, sondern giebt beim Eintroknen eine amorphe durchsichtige Seifengallerte.

Oenanthylsaures Kupferoxyd. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd längere Zeit mit Oenanthylsäure in Berührung bleibt, die Verbindung krystallisirt dann in schönen grünen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Oenanthylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}H_{13}O_3$. Das Salz fällt aus önanthylsaurem Ammoniak bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in weifsen Flocken nieder, die sich am Licht bräunen. *Fe.*

Oenanthylwasserstoff [I.] nach Bussy, syn. mit Oenanthal, aber verschieden von dem

Oenanthylwasserstoff [II.] von Tilley, einem Zersetzungsproduct des Oenanthals durch Einwirkung von Kalihydrat (s. Oenanthal Zersetzungsproducte). *Fe.*

Oenol von Berzelius, syn. mit Mesitylen und Mesitylol.

Oenometer, Weinwage, ein Aräometer zur Bestimmung des im Wein enthaltenen Alkohols. Ein gewöhnliches Alkoholometer giebt den Alkoholgehalt des Weins begreiflich zu niedrig an, da der Wein Salze, extractive Substanzen, Zucker u. dergl. enthält, die das specif. Gewicht desselben wieder erhöhen. Um aus dem specifischen Gewicht des Weins seinen Alkoholgehalt zu finden, wird ähnlich verfahren wie bei Untersuchung des Biers (s. Bd. I, S. 791), es müssen zwei Bestimmungen gemacht

werden; das erste Mal wird das specif. Gewicht des unveränderten Weins bestimmt, das zweite Mal wird der Wein gekocht, um allen Weingeist zu verjagen, worauf die Flüssigkeit durch Zusatz von destillirtem Wasser auf ihr ursprüngliches Gewicht gebracht, und darauf das specifische Gewicht bestimmt wird. Die Differenz zwischen dem specif. Gewicht des ungekochten und des gekochten Weins giebt an, wie viel der Wein, wenn er keine Salze u. s. w. enthielte, leichter seyn würde als Wasser, dieses = 1,000. Aus diesem berechneten specif. Gewicht ergiebt sich mit Hülfe der Tabelle über das specifische Gewicht von wässerigem Weingeist, die Stärke des Weins. Sey das specif. Gewicht des gekochten Weins z. B. 1,020, das des ungekochten Weins = 1,002, so ergiebt sich, dass der wässerige Alkohol ohne Salze ein specif. Gewicht von 1,000 — 0,018 d. i. 0,982 haben würde, dies entspricht einem Gehalt von 12,5 Proc. Weingeist nach Tralles. Fabarié hat nun ein Alkoholometer mit doppelter Scala, und ein dazu gehöriges Thermometer mit doppelter Scala eingerichtet, so dass nach Bestimmung der Dichtigkeit und der Temperatur des gekochten und des ungekochten Weins mit Hülfe der beigegebenen Tabellen schnell der Gehalt an Weingeist gefunden wird. *Fe.*

Oenyl u. Verbindungen s. Mesityl u. Verbindungen.

Oerstedit, ein von Forchhammer nach dem berühmten dänischen Naturforscher Oersted benanntes Mineral, welches bisher nur zu Arendal in Norwegen gefunden wurde. Forchhammer fand dasselbe zusammengesetzt aus 68,97 Titansäure und Zirkonerde, 19,71 Kieselerde, 2,05 Talkerde, 2,61 Kalkerde, 1,14 Eisenoxydul und 5,53 Wasser. Da das Gewichtsverhältniss zwischen Titansäure und Zirkonerde, wegen mangelnder analytischer Methode, nicht bestimmt werden konnte, so lässt sich aus dieser Zusammensetzung keine chemische Formel für den Oerstedit ableiten. Fasst man die Bestandtheile zusammen, welche das Mineral aufser Titansäure und Zirkonerde enthält, so geben diese das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : RO : HO = 10,23 : 1,82 : 4,92$, welches der einfachen Proportion 6 : 1 : 3 (= 10,23 : 1,71 : 5,12) nahe kommt, und der Formel $RO \,.\, 2\,SiO_3 + 3\,\dot{H}O$ entpricht [1]), die man auch — wenn man das vorhandene Wasser als basisches betrachtet — schreiben kann $(RO) \,.\, SiO_3$. — Der Oerstedit ist besonders durch seine Isomorphie mit dem Zirkon merkwürdig. Beide Mineralien haben, bei so ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung, fast genau dieselbe krystallographische Grundform. Nur tritt dieselbe beim Oerstedit mit einigen abgeleiteten Gestalten (spitzen quadratischen Octaëdern) in Combination, welche bisher an keinem Zirkon gefunden wurden. Auch der Wassergehalt des Minerals, der sich hier nicht leicht als ein später hineingekommener betrachten lässt, ist interessant. Der Oerstedit besitzt einen glasartigen Demantglanz, ist durscheinend, gelbbraun, hat ein specif. Gew. = 3,629 und steht in seiner Härte zwischen Apatit und Orthoklas, durch welche letztere Eigenschaft er sich leicht von dem ihm sonst so ähnlichen Zirkon unterscheiden lässt. Er ist, als grofse Selten-

---

[1]) In Rammelsberg's Handwörterb. Abtheil. 2, S. 22, sowie in mehreren Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie findet man irrthümlich $3\,RO \,.\, SiO_3 + 9\,\dot{H}O$ angegeben.

heit, in einigen Arendaler Eisensteingruben (Stulgrube, Näskiilgrube) gefunden worden. Mitunter sind seine Krystalle auf Uralitkrystallen aufgewachsen, von Kalkspath umschlossen und von Sphen begleitet.

Th. S.

Ofenbruch. Bei verschiedenen, in Schachtöfen ausgeführten metallurgischem Schmelzprocessen verflüchtigen sich aus der schmelzenden Masse der Beschickung gewisse Bestandtheile, welche sich in dem oberen kälteren Theile des Ofenschachtes sublimiren, und hier den sogenannten Ofenbruch bilden. Diese sehr alte Benennung bezeichnet diese Sublimations-Producte als Massen, welche — damit durch ihren Anwachs der Schmelzgang nicht gestört oder endlich gänzlich gehemmt werde — von Zeit zu Zeit aus dem Ofen gebrochen werden müssen. Bei den Kupfer-, Silber- und Blei-Hüttenprocesse tritt besonders ein der Zinkblende analog zusammengesetztes Schwefelzink als Ofenbruch auf. Auch einfach-Schwefelblei (von der Zusammensetzung des Bleiglanzes) sublimirt sich mitunter auf diese Weise. In Eisenhohöfen, welche mit zinkkaltigen Eisenerzen betrieben werden, setzt sich einige Fuſs unter der Gicht ein Sublimat von mehr oder weniger unreinem Zinkoxyd ab, der sogenannte Gichtschwamm. Nicht selten wird aber auch die Benennung Ofenbruch auf alle diejenigen metallischen oder metallhaltigen Massen ausgedehnt, welche nach dem Ende einer Schmelz-Campagne (Ofen-Betriebszeit) aus dem Inneren des Ofens entfernt werden müssen, um den Schacht wieder in brauchbaren Zustand zu versetzen.

Th. S.

Offa Helmontii heiſst der durch Alkohol in einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Ammoniak entstehende Niederschlag. Er besteht aus zweifach kohlensaurem Ammoniak in sehr feinen Krystallen.

Helmont stellte dies nicht mehr gebräuchliche Präparat auf umständliche Weise aus Urin dar.

Wp.

Oisanit. Ein älterer Name für den Anatas (s. d.), von einem der ausgezeichnetsten Fundorte dieses Minerals, Oisans in der Dauphinée, abgeleitet.

Th. S.

Okenit, ein von v. Kobell nach dem Naturforscher Oken benanntes zeolithartiges Mineral, welches auch unter dem Namen Dysklasit (Connel) bekannt ist. Die chemische Zusammensetzung desselben ist nach den Analysen von v. Kobel, Würth und Connel

	1.	2.	3.
Kieselerde	55,64	54,88	57,69
Kalkerde	26,59	26,15	26,83
Kali	Spur	—	0,23
Natron	—	1,02	0,44
Wasser	17,00	17,94	14,71
Thonerde	0,53	0,46	—
Eisenoxyd		—	0,32
Manganoxyd	—	—	0,22
	99,76	100,45	100,44

(1.) Okenit von der Disco-Insel an der Grönländischen Küste. (2.) O. angeblich aus Island. (3.) Dysklasit von den Faröe-Inseln. Zufolge dieser Analysen ist das dem Okenit zukommende Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : CaO : HO = 4 : 1 : 2$, entsprechend einer Atomen-Propor-

tion = 4 : 3 : 6 und einer procentalen Zusammensetzung von 56,99 Kieselerde, 26,35 Kalkerde und 16,66 Wasser. Hieraus hat man die Formel

$$3\,CaO\,.\,4\,SiO_5 + 6\,HO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

abgeleitet. Da dieselbe ein ganz ungewöhnliches (Vierdrittel-) Silicat enthält, so wurde sie von Berzelius [1]) umgesetzt in

$$3\,(CaO\,.\,SiO_3 + HO) + SiO_3\,.\,3\,HO\,. \quad (2.)$$

Mit Recht hat G. Rose auch diese Formel für nicht wahrscheinlich gehalten und in seinem krystallo-chemischen Mineralsystem (S. 37, Nro. 58) dafür die Formel

$$3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,(3\,HO\,.\,SiO_3) \quad . \quad . \quad (3.)$$

aufgestellt. Alle drei Formeln sind hinsichtlich des ihnen zu Grunde liegenden Atom-Verhältnisses identisch. In der zweiten und dritten derselben wird ein aus 1 At. SiO_3 und 3 At. HO bestehendes Kieselerde-Hydrat angenommen. Eine solche Verbindung entspricht vollkommen den Begriff des polymeren Isomorphismus. Es treten darin 3 At. basisches Wasser (s. d.) als 1 At. einer Basis (HO) auf; und folglich wird die Formel (3) hiernach zu

$$3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,[(HO)\,.\,SiO_3]\,. \quad . \quad . \quad (4.)$$

Mithin ist der Okenit zusammengesetzt aus 1 At. eines Zweidrittel-Silicates von (HO). Es erinnert dieses Verhältniss unverkennbar an die Amphibol-Formel:

$$3\,RO\,.\,2\,SiO_3 + RO\,.\,SiO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A.)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Formeln besteht nur darin, dass das zweite Glied der Formel (4.) mit 2 multiplicirt, das der Formel (A.) dagegen einfach ist. Da es nicht wenige Beispiele giebt, (man sehe z. B. Skapolith, Turmalin), welche in einem derartigen Falle eine Isomorphie oder wenigstens ähnliche Krystallform darthun, so fragt es sich, wie sich die Krystallform des Okenit zur Amphibol-Form (monoklinoëdrische Säule von $124^1/_2{}^0$, oder eigentlich bei den verschiedenen Species zwischen 120^0 und 125^0 variirend [2]) verhält? Nach Breithaupt krystallisirt der Okenit in rhombischen Säulen von $122^0 19'$. Da derselbe aber bisher nur in nadelförmigen Krystallen angetroffen worden ist, so mögte es schwer zu bestimmen seyn, ob diese Säulen den rhombischen oder dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. — Findet sich gewöhnlich in derben Massen von dünnstängliger bis faseriger Textur; gelblich bis blaulichweifs, perlmutterglänzend, durchsichtig bis kantendurchscheinend. Specif. Gew. = 2,28 — 2,36. Wie alle Zeolithe wird er leicht durch Salzsäure aufgeschlossen. — Kommt an den oben angeführten Fundorten im Mandelstein vor. *Th. S.*

Olanin s. Thieröl.

Oleen, Caprylen, von Fremy entdeckt, entsteht mit dem Elaïn bei der Destillation von Hydro- und Metaoleinsäure und wird wie jenes gereinigt. (Vergl. Bd. II, S. 801.) Formel: $C_{12}H_{12}$.

Es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von durchdringendem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser, darin wenig löslich, leicht

---

[1]) Jahresbericht IX, S. 187.

[2]) Breithaupt's Handbuch d. Mineralogie Bd. 3, S. 536.

löslich in Weingeist und Aether, siedet bei 55°; das specif. Gewicht des Gases ist 2,875 — 3,02.

Das Oleen ist indifferent gegen Schwefelsäurehydrat, verbindet sich direct mit Chlor und Brom; Cahours[1]) erhielt eine Verbindung von $C_{12}H_{12}Br_2$. *Ml.*

Olein, ölsaures Lipyloxyd, oleinsaures Glycerin, gehört zu den verbreitetsten Fetten, kommt neben Stearin und Margarin und anderen Lipyloxydverbindungen in thierischen und pflanzlichen Fetten vor, weniger in dem harten Talg der Ruminantia, in gröfserer Menge im Fett der Vögel, und überwiegt die anderen Fette in den nicht trocknenden Oelen. Im reinsten Zustand, als $C_3H_2O \,.\, C_{36}H_{33}O_3$, ist es noch nicht bekannt; um es möglichst rein zu erhalten, wendet man folgende Methoden an:

1) Man verdunstet die ätherische Lösung eines fetten Oeles, aus welcher Margarin auskrystallisirt ist, und zieht aus dem Rückstand das Olein mit kaltem Weingeist.

2) Man setzt die weingeistige Lösung eines Fettes bedeutenden Kältegraden aus, verdampft die abgegossene Lösung und verfährt wie vorhin.

3) Man verseift Olivenöl bei gelinder Wärme durch ein fixes Alkali zur Hälfte und zieht die Emulsion mit verdünntem Weingeist in der Wärme aus. Das Alkali wirkt hauptsächtlich und zuerst auf das Margarin; das Olein bleibt gröfsten Theils unverändert und wird alsdann von dem Weingeist nur wenig aufgelöst (Péclet, Kerwyck).

Abgesehen davon, dass nach diesen Methoden eine scharfe Trennung von dem festen Lipyloxydverbindungen, noch weniger von etwa beigemengten Verbindungen der flüchtigen fetten Säuren nicht möglich ist, besitzen wir durchaus kein Mittel, das reine ölsaure Lipyloxyd von seinen Oxydations-Producten, die sich, nach Gottlieb's Versuchen, schon im thierischen und menschlichen Organismus zu bilden scheinen, zu befreien.

Das Olein, wie es bis jetzt bekannt ist, zeigt sich als farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit von 0,90 — 0,92 specif. Gewicht, erstarrt erst bei bedeutenden Kältegraden, ist unlöslich in Wasser, wenig in verdünntem Weingeist, leicht in absolutem und in Aether, vermag selbst grofse Mengen Stearin und Margarin zu lösen. Durch Erhitzen wird das Olein zerlegt, indem sich aufser Acrolein die bei der Oelsäure angegebenen Producte bilden; vgl. Bd. IV, Kohlenwasserstoffe. — Durch Alkalien und andere starke Basen entstehen unter Wasseraufnahme Glycerin und ölsaure Salze. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf und bildet Oleinschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure. — An der Luft nimmt es, besonders in erwärmtem Zustande, Sauerstoff auf, wird dickflüssig und ranzig, ohne zu einem Firniss einzutrocknen. — Durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel wird es zersetzt und die in ihm enthaltene Oelsäure erleidet die bekannten Veränderungen. — Chlor, Brom und Jod werden in grofser Menge aufgenommen — die Producte sind nicht untersucht. — Durch Destillation mit Schwefel entstehen, nach Anderson, die bei der Oelsäure erwähnten Producte ohne Bildung von Acrolein. — Durch salpetrige oder Untersalpetersäure geht das Olein in Elaïdin über. (Vergl. auch Bd. III., S. 94 ff.). *Ml.*

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie LI, S. 252.

Oleinschwefelsäure nennt Fremy die neben der Margarinschwefelsäure aus Mandelöl und Schwefelsäure gebildete Verbindung von Oelsäure und Schwefelsäure; über ihre Darstellung und das Verhalten zu Lösungsmitteln und Basen vergl. Bd. V. Margarin, Verwandlung durch concentrirte Schwefelsäure. In kalter wässeriger Lösung zersetzt sie sich später als die Margarinschwefelsäure, und es scheidet sich ein Oel auf der wässerigen, schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit aus; Fremy bezeichnet dasselbe als Metoleinsäure. Wenn sie durch starkes Abkühlen und Abpressen von den ausgeschiedenen metamargarinsauren Krystallen, endlich durch Behandlung mit kochendem Alkohol weiter gereinigt worden, stellt sie eine unter 0° noch flüssige, in Wasser nicht, in Weingeist wenig, in Aether leicht lösliche, ölartige Masse dar, welche bei der trockenen Destillation als Zersetzungsproducte Elaen, vergl. Bd. III, und Oleen giebt.

Hinsichtlich der Zusammensetzung bemerkt Fremy, dass sie 2 Aeq. Wasser mehr enthält als die gewöhnliche Oelsäure, von denen 1 Aeq. durch Basen vertreten wird. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sie sich direct.

Wird die wässerige Lösung der Oleinschwefelsäure gekocht, so bildet sich Hydroleinsäure (vergl. dies. Bd. III.) *Ml.*

Oleinsäure syn. mit Oelsäure.

Oleon nennt Bussy [1]) die Flüssigkeit, welche man aus ölsaurem Kalk bei der trockenen Destillation erhält: ein neutraler, unverseifbarer Körper, der nicht analysirt ist und jedenfalls neben dem wahren, dem Margaron entsprechenden Oleon, wenn es ein solches giebt, andere Verbindungen enthält. *Ml.*

Oleophosphorsäure ist, nach Fremy [2]), ein Bestandtheil des Gehirnfettes. Die nach der Bd. II, Artikel Cerebrinsäure, angegebenen Methode erhaltene ätherische Lösung der Säure wird verdunstet, der Rückstand, um den letzten Theil Natron zu entfernen, mit verdünnter Säure behandelt und in kochendem Weingeist aufgenommen. Beim Erkälten scheidet sich Oleophosphorsäure aus, während Oleïn gelöst bleibt, durch Wiederholung der Operation wird sie reiner gewonnen, aber es ist schwierig, sie ganz frei von Cholesterin und Cerebrinsäure zu erlangen.

Fremy beschreibt sie als eine klebrige, gelbliche Masse, welche erhitzt mit Flamme verbrennt, unter Hinterlassung einer durch Phosphorsäure sauer reagirenden Kohle, welche ferner in Wasser nur etwas aufquillt, auch in kaltem Weingeist unlöslich ist, sich dagegen leicht in Aether und kochendem Alkohol löst, welche endlich mit Alkalien sogleich lösliche Seifen, mit den übrigen Basen unlösliche Verbindungen bildet.

Sie verhält sich wie eine mit Olein leicht gepaarte Phosphorsäure; die Zersetzung erfolgt schon durch Kochen mit Weingeist und Wasser; letzteres wird im Sieden sauer, und der ungelösten Menge kann durch Weingeist Olein entzogen werden. Säuren führen die Zersetzung weiter und kochende Kalilauge im Ueberschuss erzeugt unter Abscheidung

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac. IX, S. 263.
[2]) Annal. de Chem. et de Phys. [3] II, pag. 463.

von Glycerin, ölsaures und phosphorsaures Salz, eine schnelle Zerlegung erfolgt ferner durch faulende Thierstoffe.

Nach obiger Darstellung konnten aus der Oleophosphorsäure durch Salpetersäure 1,9 — 2 Proc. Phosphor = 4,5 Proc. Phosphorsäure gewonnen werden. Das aus ihr abgeschiedene Olein gab bei der organischen Analyse dieselben Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente als das gewöhnliche Olein aus Menschenfett. Eine künstliche Bildung aus Oleïn und Phosphorsäure glückt nicht. *Ml.*

Oleum jecoris Aselli i. e. Leberthran.

Oleylsäure syn. mit Oelsäure.

Olibanumöl, wird aus dem Olibanum durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach Stenhouse[1]) welcher 4 Proc. des Harzes an Oel erhielt, ist es farblos, riecht ähnlich dem Terpentinöl, aber angenehmer, besitzt bei 24° das specif. Gew. von 0,866; siedet bei 162°, wird wenig von wasserhaltendem Weingeist, in allen Verhältnissen von Aether und absolutem Alkohol gelöst; Kalihydrat verwandelt es beim Erhitzen in ein braunes Harz; Salpetersäure färbt es in der Kälte braungelb und verharzt es beim Erwärmen unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd.

Im Mittel dreier Analysen fand Stenhouse die Zusammensetzung des Oeles 83,83 zu Proc. Kohlenstoff, 11,27 Proc. Wasserstoff und 4,90 Proc. Sauerstoff, entsprechend der Formel. $7\,C_{10}H_8 + 3\,O$ (nach den älteren Atomgewichten berechnete Stenhouse aus seinen Analysen die Formel: $C_{35}H_{28}O$ mit 85,61 Proc. Kohlenstoff, 11,18 Proc. Wasserstoff und 3,21 Proc. Sauerstoff). *Ml.*

Olidinsäure s. Oelsäure.

Oligoklas (von ὀλίγος, wenig, und κλάειν, spalten, weil sich dieses Mineral nur nach einer Richtung vollkommen, nach zwei anderen unvollkommen spalten läfst) ist eine Feldspathart (s. Feldspath), welche zuerst von Berzelius chemisch untersucht und von diesem mit dem, jetzt nur noch wenig gebräuchlichen Namen Natronspodumen belegt wurde. Folgende Analysen zeigen die nähere chemische Zusammensetzung dieses Feldspaths.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Kieselerde	63,70	61,55	62,6	63,51	62,87	61,30
Thonerde	23,95	23,80	24,6	23,09	22,91	23,77
Eisenoxyd	0,50	—	0,1	—	1,89	0,36
Kalkerde	2,05	3,18	3,0	2,44	3,61	4,78
Talkerde	0,65	0,80	0,2	0,77	Spur	—
Natron	8,11	9,67	8,9	9,37	8,16	8,50
Kali	1,20	0,38	—	2,19	1,39	1,29
	100,16	99,38	99,4	101,37	100,83	100,00

(1) Oligoklas von Danvikstull, nach Berzelius; (2) O. von Ytterby, n. Demselben; (3) O. aus dem Arriège-Departement, n. Laurent; (4) krystallisirter O. von Arendal, n. Hagen; (5) derselbe, nach Scheerer; (6) Sonnenstein (Aventurin-Feldspath) von Tvedestrand, n. Demselben. Die von Berzelius für den Oligoklas auf-

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, S. 306.

gestellte Formel: $NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . 2SiO_3$, entspricht einer Zusammensetzung von:

Kieselerde	62,64
Thonerde	23,23
Natron	14,13
	100,00

Der Sonnenstein (6) ist ein durchsichtiger Oligoklas mit eingesprengten, mikroskopisch kleinen Eisenglanzkrystallen (hexagonalen Tafeln) von solcher Dünnheit und Anzahl, dafs die ganze Masse des Feldspathes dadurch roth gefärbt erscheint und das bekannte flimmernde Farbenspiel hervorbringt. Man benutzt denselben als Schmuckstein.

In neuester Zeit hat es sich herausgestellt[1]), dass mehrere Mineralien für Oligoklas gehalten worden sind, welche durch ihre chemische Zusammensetzung diesem Minerale zwar zur Seite stehen, gleichwohl aber als besondere Species betrachtet werden müssen. Es sind dies namentlich folgende.

Der Loxoklas, von Hammond in New-York, wurde von Breithaupt als ein orthoklastischer gelblichgrauer bis weifslicher Feldspath mit einem specif. Gew. = 2,61 — 2,62 erkannt, und von Plattner[2]) zusammengesetzt gefunden aus:

	(7)
Kieselerde	63,50
Thonerde	20,29
Eisenoxyd	0,67
Kalkerde	3,22
Talkerde	Spur
Natron	8,76
Kali	3,03
Fluorkiesel . . . . } Wasser . . . . . }	1,23
	100,70

Dies entspricht einem Sauerstoff-Verhältnisse von:

$$SiO_3 \quad R_2O_3 \quad RO$$
$$32,97 : 9,68 : 3,25,$$

welches nicht zur Sauerstoff-Proportion des Oligoklases = 9 : 3 : 1, sondern zur Proportion 10 : 3 : 1 führt. Nach letzterer müfsten die gefundenen Sauerstoffmengen nämlich betragen:

$$32,97 : 9,90 : 3,30,$$

während die Proportion 9 : 3 : 1 erfordern würde:

$$32,97 : 10,99 : 3,66.$$

Der Loxoklas ist folglich eine Feldspathspecies, welche aus 10 Atomen SiO_3, 3 Atomen Al_2O_3 und 3 Atomen RO besteht, und daher betrachtet werden kann, als zusammengesetzt aus 2 At. Oligoklas und 1 At. Albit. Setzt man nämlich

---

[1]) Th. Scheerer, über Pseudomorphosen nebst Beiträgen u. s. w., in Annal. der Physik, Bd. 89, S. 1.

[2]) Annal. der Physik, Bd. 67, S. 419.

Oligoklas $= RO.SiO_3 + Al_2O_3.2SiO_3 = 3SiO_3 + Al_2O_3 + RO$,
Albit $= RO.SiO_3 + Al_2O_3.3SiO_3 = 4SiO_3 + Al_2O_3 + RO$,
so wird die Formel des
Loxoklas $= 2(RO.SiO_3 + Al_2O_3.2SiO_3) + (RO.SiO_3 + Al_2O_3.3SiO_3$
$= 10SiO_3 + 3Al_2O_3 + 3RO$,
und die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung:

Kieselerde	64,79
Thonerde	21,89
Natron	13,32
	100,00

Von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie der Loxoklas, und daher vielleicht identisch mit diesem, sind folgende beiden Feldspäthe.

	(8)	(9)
Kieselerde	64,25	64,30
Thonerde	22,24	22,34
Eisenoxyd	0,54	—
Kalkerde	2,57	4,12
Talkerde	1,14	—
Natron	7,98	9,01
Kali	1,06	—
	99,78	99,77

(8) Grünlichweisser Feldspath aus einem Granit, welcher Gänge im Serpentin bildet, von Schaitansk am Ural, nach Bodemann; (9) Feldspath aus einem Granitgeschiebe der Flensburger Gegend, von 2,65 specif. Gew., nach Wolff.

Der Oligoklas-Albit von Snarum in Norwegen[1]) ist ein Feldspath von 2,59 specif. Gew. und folgender Zusammensetzung:

	(10)
Kieselerde	66,83
Thonerde	19,90
Eisenoxyd	0,39
Manganoxyd	0,20
Kalkerde	1,56
Talkerde	0,39
Natron	10,13
Wasser	0,25
	99,65

Hieraus sich ergebendes Sauerstoff-Verhältniss:

$SiO_3 \quad Al_2O_3 \quad RO$
$= 34,70 : 9,47 : 3,20.$

Nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechnetes Sauerstoff-Verhältniss:
$= 34,70 : 9,45 : 3,15.$

Der Oligoklas-Albit besteht also aus 11 At. SiO_3, 3 At. Al_2O_3 und 3 At. RO, was sich ausdrücken läfst durch 1 At. Oligoklas + 2 At. Albit, also durch die Formel:

$(RO.SiO_3 + Al_2O_3.2SiO_3) + 2(RO.SiO_3 + Al_2O_3.3SiO_3)$
$= 11SiO_3 + 3Al_2O_3 + 3RO.$

[1]) Th. Scheerer in Annal. der Physik, Bd. 89, S. 16.

Eine gleiche Zusammensetzung hat ein von Redtenbacher[1]) analysirtes albitähnliches Mineral aus Pennsylvanien, welches im Mittel aus drei Analysen das Sauerstoff-Verhältniss

34,89 : 9,17 : 3,33

giebt. Auch scheint der glasige Feldspath von Dransfeld bei Göttingen, nach Schnedermann[2]), eine ähnliche chemische Constitution zu besitzen. Die Sauerstoff-Proportion desselben

33,70 : 10,03 : 3,07

weicht jedoch in ihrem der Thonerde entsprechenden Gliede um etwa $^3/_4$ Proc. von der nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechneten Sauerstoffmenge ab. — Der Oligoklas-Albit von Snarum ist dadurch merkwürdig, dass er als Paramorphose (s. d.) in der Form des Skapolith (s. d.) auftritt.

Als Oligoklas-Orthoklas müssen wir einen von Delesse[3]) analysirten orthoklastischen Feldspath aus dem Syenit der Vogesen bezeichnen, welcher ein specif. Gew. von 2,55 hat und besteht aus:

	(11)
Kieselerde	64,26
Thonerde	19,27
Eisenoxyd	0,50
Kalkerde	0,70
Talkerde	0,77
Natron	2,88
Kali	10,58
Glühverlust	0,40
	99,36

Durch die Analyse gefundenes Sauerstoff-Verhältniss:

SiO_3 Al_2O_3 RO

= 33,38 : 9,15 : 3,01.

Nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechnetes Sauerstoff-Verhältniss:

= 33,38 : 9,11 : 3,04.

Der Oligoklas-Orthoklas lässt sich also aus 1 At. Oligoklas und 2 At. Orthoklas zusammengesetzt betrachten. —

Unter dem Namen eines Oligoklases ist neuerlich ein Feldspath aus dem Kinzigthale von J. Moser[4]) analysirt worden. Seine Zusammensetzung:

	(12)
Kieselerde	58,20
Thonerde	23,47
Kalkerde	6,80
Talkerde	0,50
Natron	7,95
Kali	2,85
	99,77

[1]) Annal. der Physik, Bd. 52, S. 468.

[2]) Stud. d. Gött. Ver. Bd. 5, Hft. 1. — Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. I, S. 55.

[3]) Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 216.

[4]) Annal. der Chemie, Bd. 85, Hft. 1, S. 97.

entspricht einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$30{,}0 : 10{,}9 : 4{,}5$$

annähernd $= 30 : 10 : 5 = 6 : 2 : 1$, woraus sich die Formel

$$3\,RO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,2\,SiO_3)$$

bilden läfst. Dies ist dieselbe Formel, welche nach Hermann[1]) einem von Breithaupt unterschiedenen feldspathartigen Mineral von Arendal, dem Hyposklerit, zukommt. Dieser Feldspath ist, wie der Oligoklas, triklinoëdrisch, und sein specif. Gew. = 2,66. Seine Zusammensetzung fand Hermann:

	(13)
Kieselerde	56,43
Thonerde	21,70
Eisenoxyd	0,75
Manganoxydul	0,39
Cer- und Lanthanoxyd	2,00
Kalkerde	4,83
Talkerde	3,39
Natron	5,79
Kali	2,65
Glühverlust	1,87
	99,80

Sauerstoff-Verhältniss:

$$\begin{array}{ccc} SiO_3 & Al_2O_3 & RO \\ = 29{,}27 : & 10{,}35 : & 4{,}96 \end{array}$$

Wenn das Auftreten von Cer- und Lanthanoxyd in diesem Feldspath von keiner Beimengung eines orthitartigen Minerals herrührt, so wäre es das erste Beispiel dieser Art. —

Das Geschlecht der Feldspäthe oder Felsite, welches früher eine in ihren Umrissen so scharf gezeichnete Gruppe bildete, hat sich in neuerer Zeit immer mehr und mehr verzweigt und dadurch theilweise von der Schärfe jener Umrisse eingebüfst. Durch den Loxoklas, Oligoklas-Albit, Oligoklas-Orthoklas, Hyposklerit u. a. hat dasselbe einen neuen Zuwachs erhalten, wodurch sich der Stammbaum der gesammten Felsite gegenwärtig etwa folgendermaafsen gestaltet.

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 46, S. 396.

Erste Gruppe.

Name der Species.	Formel [1]).	Atom-Verh. $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si}$	Bestandtheile von $\dot{R}$ [2]) $\dot{H}$ in Proc.	Specif. Gew.	Krystall-Form [3]).
Anorthit	$\dot{R}^3\dddot{Si} + 3\dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 4	$\dot{Ca}$ — $\dot{Mg}, \dot{K}, \dot{Na}$	2,76	plagiokl.
Diploit (Latrobit)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{K}$ — $\dot{Mn}, \dot{Mg}, (\dot{H})$. (2 Proc.)	2,7—2,8	—
Indianit (?)	—	—	$\dot{Ca}$ — $\dot{Na}$, $(\dot{H})$. (1 Proc.)	2,67	—
Amphodelit	$\dot{R}^2\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 4½ (= 2 : 2 : 3)	$\dot{Ca}, \dot{Mg}$ — $\dot{Fe}, (\dot{H})$. (1¾ Proc.)	2,76	—
Polyargit (a) [4])	—	—	$\dot{K}, \dot{Ca}, (\dot{H})$ — $\dot{Mg}, \dot{Fe}$. (5⅓ Proc.)	2,75	—
Roselan	—	—	$\dot{K}, (\dot{H}), \dot{Ca}$ — $\dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$. (6½ Proc.)	2,72	—(?)
Thjorsauit (Anorthit v. Selfjall)	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 5	$\dot{Ca}$ — $\dot{Na}, \dot{Mg}, \dot{K}$.	2,69	—(?)
Barsowit	—	—	$\dot{Ca}$ — $\dot{Mg}$.	2,74—2,75	—(?)
Bytownit	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na}$ — $\dot{Mg}, (\dot{H})$. (2 Proc.)	2,80	—(?)
Felsit v. Siebenlehn (b)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na}$ — $(\dot{H})$. (1¼ Proc.)	2,70	—(?)
Vosgit (c)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K}$ — $\dot{Mg}, (\dot{H})$. (3¼ Proc.)	2,77	—

[1]) Der Raumersparung und leichteren Uebersicht wegen sind hier die mineralogischen Formeln angeführt.

[2]) Die Hauptbestandtheile von $\dot{R}$ befinden sich vor, die in geringerer Menge vorhandenen Bestandtheile hinter dem trennenden Striche. In der Klammer ist der procentische Wassergehalt der betreffenden Felsite angegeben.

[3]) Plagiokl. (plagioklastisch) ist = triklinoëdrisch, in einigen Fällen vielleicht diklinoëdrisch; orthokl. = monoklinoëdrisch.

[4]) Die eingeklammerten Buchstaben beziehen sich auf die der tabellarischen Uebersicht angehängten Anmerkungen.

Labrador	$\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 6	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}$	2,68—2,74	plagiokl.
Silicit (?)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Fe} - (\dot{H})$ (⅔ Proc.)	2,67	—(?)
Labrador v. Belfahy, Morea, Botzen und Tyveholm (*d*)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K} - \dot{Fe}, \dot{Mn}, (\dot{H})$. (¾—2½ Proc.)	2,72—2,88	—
Rhyakolith (*e*)	—	—	$\dot{Na}, \dot{K} - \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}$.	2,68	orthokl.
Albitähnliches Mineral v. Pissoje, Columbien (*f*)	$\dot{R}^3\dddot{Si}^4 + 3\dddot{R}\,\dddot{Si}$	3 : 3 : 7	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}, \dot{Fe}$.	2,64	plagiokl.
Labradorähnl. Mineral v. Baumgarten, Schlesien (*g*) . . .	$2\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}^2\,\dddot{Si}^3$	3 : 3 : 7½ (= 2 : 2 : 5)	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{Mg}$.	?	—
Andesin	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\,\dddot{R}\,\dddot{Si}^2$	3 : 3 : 8	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}$.	2,67	—
Andesin a. d. Vogesen (*h*) . .	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}, (\dot{H})$. (1¼ Proc.)	2,65—2,68	—
Saccharit	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}, (\dot{H})$. (2¼ Proc.)	2,67	—
Oligoklas	$\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^2$	3 : 3 : 9	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}$.	2,64—2,68	—
Kalkoligoklas (Hafnefjordit) v. Sala und Island (*i*)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}, \dot{Mg}$.	2,69—2,73	—
Loxoklas (*k*)	$2(\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^2) + (\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^3)$	3 : 3 : 10	$\dot{Na}, \dot{Ca}, \dot{K} - \dot{Mg}$.	2,61	orthokl.
Feldspath v. Schaitansk (*l*) . .	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{Mg}, \dot{K}$.	?	—(?)
Feldspath v. Flensburg (*m*) . .	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca}$.	2,65	—(?)

Name der Species.	Formel.	Atom-Verh. $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si}$	Bestandtheile von $\dot{R}$. $\dot{H}$ in Proc.	Specif. Gew.	Krystall-Form.
Oligoklas-Albit (*n*) . . .	$(\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^2) + 2\,(\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^3)$	3 : 3 : 11	$\dot{Na}$ — $\dot{Ca}$ $\dot{Mg}$.	2,59	plagiokl. (?)
Albitähnl. Feldspath v. Pennsylvanien	—	—	$\dot{Na}$ — $\dot{K}$, $\dot{Ca}$.	?	— (?)
Glasiger Feldspath v. Dransfeld (?)	—	—	$\dot{Na}$ — $\dot{K}$.	?	— (?)
Albit v. Lancaster-County und Unionville (*o*)	—	—	$\dot{Na}$ — $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,62	—
Oligoklas-Orthoklas (*p*) .	—	—	$\dot{K}$ — $\dot{Na}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,55	orthokl.
Albit	$\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^3$	3 : 3 : 12	$\dot{Na}$ — $\dot{K}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,62	plagiokl.
Albit-Orthoklas v. Gotthard und Fredriksvärn	—	—	$\dot{Na}$, $\dot{K}$.	?	— (?)
Orthoklas	—	—	$\dot{K}$ — $\dot{Na}$, $\dot{C}$.	2,55	orthokl.
Baulit (*q*)	$\dot{R}\,\dddot{Si}^2 + \dddot{R}\,\dddot{Si}^9$	3 : 3 : 24	$\dot{K}$, $\dot{Na}$ — $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,62	—

Zweite Gruppe.

Linseit (r)	$\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{\ddot{R}}\dddot{Si}$	3 : 2 : 3	$\dot{M}g, \dot{K}, \dot{N}a, Fe, (\dot{H})$. (7 Proc.)	2,80	plagiokl.
Lepolith (r)	—	—	$\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{F}e - \dot{N}a, (\dot{H})$. ($1\frac{1}{2}$ Proc.)	2,76	—
Porzellanspath	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\ddot{R}}\dddot{Si}$	3 : 2 : 4	$\dot{C}a, \dot{N}a - \dot{K}, (\dot{H})$. ($1\frac{1}{4}$ Proc.)	2,68	— (?)
Couzeranit	$3\dot{R}\dddot{Si} + 2\dddot{\ddot{R}}\dddot{Si}$	3 : 2 : 5	$\dot{C}a, \dot{K}, \dot{N}a - \dot{M}g$.	2,69	orthokl.
Hyposklerit	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\ddot{R}}\dddot{Si}^2$	3 : 2 : 6	$\dot{N}a, \dot{C}a, \dot{M}g, \dot{K} - \dot{C}e, (\dot{H})$. ($1\frac{3}{4}$ Proc.)	2,66	plagiokl.
Oligoklas a. d. Kinzigthal (s)	—	—	$\dot{N}a, \dot{C}a, \dot{K} - \dot{M}g$.	?	—
Labrador v. Corsica (t)	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 4\dddot{\ddot{R}}\dddot{Si}$	3 : 4 : 6	$\dot{C}a, \dot{N}a - \dot{K}, \dot{M}g, (\dot{H})$. ($\frac{1}{2}$ Proc.)	2,74	orthokl.
Labrador v. Vesuv (u)	—	—	$\dot{C}a, \dot{N}a, \dot{K}, \dot{M}g$.		— (?)

(*a*) In Bezug auf die chemische Constitution dieser drei verwandten Mineralien ergeben die betreffenden Analysen Folgendes.

	Sauerstoff-Verhältnifs.			Wassergehalt.
	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$	
Amphodelit (n. Nordenskjöld).	= 23,77 :	16,55 :	5,68	1,85 Proc.
Polyargit (n. Svanberg).	= 22,93 :	16,40 :	5,02	5,92 »
Roselan (n. Demselben).	= 23,33 :	16,37 :	4,86	6,53 »
Berechnet n. d. Verhältnifs $4^1/_2 : 3 : 1$	= 24,00 :	16,00 :	5,33	

Es stehen also

Amphodelit . . Polyargit, Roselan

hinsichtlich eines Gehaltes an basischem Wasser (s. Isomorphismus, polymerer, und Wasser, basisches) in demselben Verhältnisse zu einander wie:

Cordierit . .	Aspasiolith.	
Olivin	Serpentin.	
Arfvedsonit .	Krokydolith, Anthophyllit	1)
Augit	Diallag.	1)
Tremolit . . .	Faserig krystallin. Talk v. St. Gotthard.	1)
Harter Malakolith	Weicher Malakolith.	1)

und — nach den betreffenden Daten in der obigen tabellarischen Uebersicht der Feldspäthe — ferner wie:

Thjorsauit . .	Vosgit.
Labrador . .	Labrador v. Belfahy u. s. w.
Andesin . . .	Saccharit(?), Andesin a. d. Vogesen.
Lepolith(?) . .	Linseit.

Ferner ist es von Interesse, dafs das Formel-Schema des Amphodelit, Polyargit und Roselan mit dem des Nephelin übereinstimmt, woraus zu folgen scheint, dafs die Verbindung $\dot{R}^2 \dddot{Si} + 2 \dddot{R} \dddot{Si}$ dimorph ist. Jedoch läfst die verschiedene Beschaffenheit von $\dot{R}$ in jenen Feldspäthen und im Nephelin diesen Schluss nicht mit Sicherheit zu.

(*b*) Aus Klaproth's Analyse (dessen Beiträge IV, S. 259; Rammelsberg's Handwrtrb. S. 381) ergiebt sich das Sauerstoff-Verhältnifs des Felsit von Siebenlehn:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$	
	26,48 :	14,77 :	4,59	(1,25 Proc. $\dot{H}$)
Berechnet	25,50 :	15,30 :	5,10	

(*c*) Das Sauerstoff-Verhältnifs des Feldspaths von Ternuay ist nach der Analyse von Delesse:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$	
	25,44 :	15,00 :	5,28	(3,15 Proc. $\dot{H}$)
Berechnet	25,00 :	15,00 :	5,00	

---

1) Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus, S. 45—47, 62, 88.

(*d*) Die Sauerstoff-Verhältnisse dieser Feldspäthe (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 125) sind nach Delesse:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$	
Feldsp. v. Belfahy	27,48 :	13,18 :	4,51	(2,28 Proc. $\dot{H}$)
Feldsp. v. Morea	27,64 :	13,07 :	4,86	(2,51 » »)
Feldsp. v. Botzen	27,66 :	13,42 :	4,55	(0,95 » »)
Feldsp. v. Tyveholm	28,94 :	12,31 :	4,30	(0,77 » »)
Berechnet	27,00 :	13,50 :	4,50	

Es ist hierbei zu beachten, dafs der Feldspath von Tyveholm bei Christiania (aus einem Grünsteinporphyr-Gange daselbst) niemals ganz rein vorkommt, sondern stets mehr oder weniger mit fremden Gemengtheilen durchwachsen ist, was das Resultat der Analyse unsicher machen dürfte.

(*e*) G. Rose (Mineralsystem S. 88) hält es vor der Hand nicht für ausgemacht, dafs der Rhyakolith die Formel des Labrador besitzt, da der glasige Feldspath vom Vesuv, welchen er analysirte, vielleicht etwas Nephelin beigemengt enthielt.

(*f*) Man sehe Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. I, S. 7.

(*g*) Das labradorähnliche Mineral von Baumgarten in Schlesien (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. I, S. 87; Annalen der Physik, Bd. 52, S. 473) giebt, nach zwei Analysen von Varrentrapp, das Sauerstoff-Verhältnifs:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$\dot{R}$
	30,27 :	11,78 :	4,40
Berechnet	30,00 :	12,00 :	4,00

was einem Atom-Verhältnifs von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 3 : 3 : 7\frac{1}{2}$ sehr nahe kommt.

(*h*) Der Andesin hat die Formel — oder vielmehr das Formel-Schema — des Leucit. Von einer Dimorphie kann jedoch hier wohl nicht die Rede seyn, da $\dot{R}$ bei letzterem Mineral gänzlich aus $\dot{K}$ besteht. — Der Andesin aus den Vogesen enthält, nach Delesse, 0,98—1,27 Proc. $\dot{H}$. — Das aus Schmidt's Analyse des Saccharit (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. II, S. 124) sich ergebende Sauerstoff-Verhältnifs schwankt zwischen 1 : 3 : 8 und 1 : 3 : $7\frac{1}{2}$.

(*i*) Svanberg's Analyse des Kalkoligoklases von Sala (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 171) führt zur Sauerstoff-Proportion $\dddot{Si} : \dddot{R} : \dot{R} = 31,0 : 11,13 : 3,64$; Forchhammer's Analyse des Hafnefjördit (ebendas. Supplem. II, S. 107) zur Proportion 31,83 : 10,89 : 3,25. Vielleicht ist letzteres Mineral wasserhaltig. Die Analyse gab 1,32 Proc. Verlust.

(*k*) Unter den oben angeführten Analysen s. d. Analyse (7).

(*l*) S. d. Analyse (8).

(*m*) S. d. Analyse (9).

(*n*) S. d. Analyse (10).

(*o*) Nach den Analysen von Brush und Weld (Dana's *System o Min.* 3. *Ed.*, *p.* 331).

(*p*) S. d. Analyse (11).

(*q*) S. Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 22.

(*r*) Hermann (ebendas. S. 143) fand das Sauerstoff-Verhältnifs des krystallisirten Linseit von Orrijerfvi:

$$\dddot{Si} : \dddot{\ddot{R}} : \dot{R} : \dot{H}$$
$$21{,}90 : 14{,}93 : 5{,}07 : 6{,}22 \quad (7{,}00 \text{ Proc. } \dot{H})$$
$$(\dot{R})$$
$$= 21{,}90 : 14{,}93 : 7{,}14$$

Berechnet n. d.

Verh. $3 : 2 : 1 = 21{,}90 : 14{,}60 : 7{,}30$

Hieraus ergiebt sich die oben für den Linseit aufgestellte Formel. — Die Sauerstoff-Proportion des Lepolith von Orrijerfvi, ebenfalls nach Hermann's Analyse, ist — unter Annahme, dass das im Mineral enthaltene Eisen als Oxydul, = 3,60 Proc., vorkommt — gleich:

$$\dddot{Si} : \dddot{\ddot{R}} : (\dot{R})$$
$$22{,}05 : 15{,}45 : 7{,}05 \quad (1{,}50 \text{ Proc. } \dot{H})$$

Berechnet n. d.

Verh. $3 : 2 : 1 = 22{,}00 : 14{,}67 : 7{,}33$

führt also zu derselben Formel wie Linseit. Man sehe oben die Anmerkung (*a*).

(*s*) S. d. Analyse (12).

(*t*) S. Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 127.

(*u*) Ebendas. Bd. 1, S. 379.

Alle in der vorstehenden Zusammenstellung aufgeführten Mineralien, soweit die Beobachtungen hierüber Auskunft geben, sind durch die bekannte eigenthümliche Krystallform der Feldspäthe — theils monoklinoëdrische, theils tri- und vielleicht auch diklinoëdrische Prismen von annähernd 120° — charakterisirt. Die specifischen Gewichte derselben liegen zwischen den Grenzen 2,55 und 2,80. Eine Unterscheidung der sämmtlichen Feldspäthe nach äusseren Charakteren wird durch diese Annäherungen wohl mehr als schwierig; in vielen Fällen ist die chemische Constitution hierzu unumgänglich nöthig. Aus dem Gesichtspunkte der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Feldspäthe in zwei Haupt-Gruppen bringen, nämlich nach den Atomen-Verhältnissen:

$$\dot{R} : \dddot{\ddot{R}} : \dddot{Si} = 3 : 3 : m \quad \ldots \quad \text{erste Gruppe,}$$

$$\text{und } \dot{R} : \dddot{\ddot{R}} : \dddot{Si} = 3 : 2 : m' \quad \ldots \quad \text{zweite Gruppe,}$$

wozu vielleicht noch eine Gruppe $3 : 4 : m''$ kommt, welche aber vor der Hand nur wenig Repräsentanten besitzt. Jede der beiden Haupt-Gruppen giebt einen schlagenden Beweis von der Wahrheit des Gesetzes:

> »dafs Substanzen von der stöchiometrischen Form $A + mB$ und $A + nB$ unter gewissen Umständen als isomorphe (homöomorphe) auftreten, wobei m und n stets einfache rationale Zahlen sind.« (S. Bd. IV dieses Handwörterbuchs, S. 197, unter dem Artikel: Isomorphismus, polymerer).

Zugleich liefern mehrere Feldspäthe, wie oben — Anmerkung (*a*) — gezeigt wurde, neue Belege für das polymer-isomorphe Auftreten des basischen Wassers.

Endlich ist hier des erst in neuester Zeit ermittelten Factums zu

gedenken: »dafs die chemische Substanz des Anorthit, Thjorsauit, Labrador, Oligoklas, Oligoklas-Albit und Albit dimorph ist, indem sie, aufser in der Feldspathform, auch in der tetragonalen Form der Skapolithe aufzutreten vermag. (Th. Scheerer in den Annalen der Physik, Bd. 89, S. 1.)

Oligonspath wird von Breithaupt ein manganhaltiger Spatheisenstein genannt, dessen Zusammensetzung der Formel $3(FeO . CO_2) + 2(MnO . CO_2)$ entspricht. Specif. Gewicht = 3,71 — 3,75. Findet sich zu Ehrenfriedersdorf in Sachsen. *Th. S.*

Olinsäure syn. mit Oelsäure.

Olivenerz (Olivenit). Ein natürlich vorkommendes wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd, dessen Zusammensetzung von v. Kobell (1), Richardson (2), Hermann (3) und Damour (4) folgendermaafsen bestimmt wurde:

	(1)	(2)	(3)	(4)
Arsensäure . .	36,71	39,80	33,50	34,87
Phosphorsäure .	3,36		5,96	3,43
Kupferoxyd . .	56,43	56,65	56,38	56,86
Wasser . . .	3,50	3,55	4,16	3,72
	100,00	100,00	100,00	98,88

Dies entspricht ziemlich nahe einer Verbindung von 1 At. AsO_5 (theilweise vertreten durch PO_5), 4 At. CuO und 1 At. HO, woraus sich zwei verschieden gruppirte Formeln, nämlich

$$4\,CuO . AsO_5 + HO$$
$$\text{und } 3\,CuO . AsO_5 + CuO . HO$$

ableiten lassen, von denen wohl die letztere die wahrscheinlichere seyn dürfte. Die hiernach berechnete Zusammensetzung ist, wenn der vierte Theil der Arsensäure durch Phosphorsäure ersetzt angenommen wird,

Arsensäure	31,78
Phosphorsäure . . .	6,57
Kupferoxyd	58,34
Wasser	3,31
	100,00

Der Olivenit besitzt eine rhombische Krystallform. Nicht selten sind die Krystalle langsäulenförmig bis nadelförmig, mitunter zu kugeligen und eierförmigen Aggregaten (an Malachit erinnernd) vereinigt. Seiner in der Regel olivengrünen Farbe verdankt das Mineral seinen Namen. Der vorzüglichste Fundort desselben ist die durch das Vorkommen verschiedener anderer Kupfererze ausgezeichnete Kupfergrube Redruth in Cornwall. Auch zu Rheinbreitenbach, Zinnwald und Nischne-Tagilsk ist Olivenerz angetroffen worden. — Der mit dem Olivenit isomorphe (homöomorphe) Libethenit (s. d.) ist ein wasserhaltiges phosphorsaures Kupferoxyd, welches nach demselben Formel-Schema wie der Olivenit zusammengesetzt zu seyn scheint. *Th. S.*

Olivenkupfer, eine ältere Benennung für Olivenerz s. d. *Th. S.*

Olivenit s. Olivenerz.

Olivenmalachit. Hemiprismatischer Olivenmalachit = Vauquelinit. Prismatischer Olivenmalachit = Olivenerz. Diprismatischer Olivenmalachit = Libethenit. Sämmtlich veraltete Mohs'sche Benennungen. *Th. S.*

Olivenöl s. Fette Bd. III, S. 102.

Olivenquarz, ein Quarz von olivengrüner Farbe [1]). *Th. S.*

Olivil. Zusammensetzung: $C_{12}H_9O_4$ (Pelletier) $O_{28}H_{18}O_{10}$, aus Wasser krystallisirt $C_{28}H_{18}O_{10} \cdot 2HO$ (Sobrero [2]). Diesen Körper erhält man aus dem Oelbaumharze oder Olivengummi, indem man dasselbe erst mit Aether erschöpft und dann mit Alkohol auskocht. Beim Erkalten des letztern krystallisirt das Olivil aus. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Es bildet weifse, strahlige, seideglänzende, plattgedrückte Nadeln oder ein stärkemehlartiges Pulver, ist geruchlos, schmeckt reizend bittersüfs, etwas aromatisch und schmilzt bei + 120°, ohne beim Erstarren zu krystallisiren. Die erstarrte amorphe Masse, nochmals erhitzt, schmilzt schon bei + 70°. Das beste Auflösungsmittel des Olivils ist kochender Alkohol. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem erfordert es 32 Theile, Aether nimmt nur eine Spur davon auf. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten und giebt mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag. Auch in concentrirter Essigsäure, in Oelen und Alkalien ist das Olivil löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird es in Oxalsäure und einen bittern Stoff zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Olivil mit blutrother Farbe, Wasser schlägt aus dieser Lösung einen dunkelrothen Körper nieder, welchen Sobrero Olivirutin genannt hat. Derselbe entsteht auch durch Behandlung des Olivils mit concentrirter Salzsäure. Er ist in Alkohol und Ammoniak mit violetter Farbe löslich und besteht aus C 68 — 69, H 5,9 — 6,7, O 24,5 — 25,8. Bei der trockenen Destillation giebt das Olivil eine farblose, ölige, nach Nelken riechende Flüssigkeit, welche mit der Nelkensäure isomer ist und sich an der Luft bald zersetzt (Pyroolivilsäure). *Wp.*

Olivin [I.] (Peridot der französischen Mineralogen), ein besonders als Gemengtheil meteorischer Massen (s. Meteorsteine u. Meteorische Mineralien) und basaltischer Gebirgsarten bekanntes Mineral, welches sich in seinem normalen Zustande als ein Drittel-Silicat von Magnesia und Eisenoxydul = $3(MgO, FeO) \cdot SiO_3$ darstellt, und zwar mit vorherrschendem Magnesiagehalte. Mit dieser Zusammensetzung ist eine rhombische Krystallform verbunden: rhombische Säule von 130° 2′, bei deutlicher brachydiagonaler und undeutlicher makrodiagonaler Spaltbarkeit. Durch das Auftreten isomorpher (homöomorpher) Bestandtheile wird jedoch das Gebiet dieser Species über jene Gränze erweitert. Indem wir die Art der in den Olivinen vorherrschenden Basen und ihre Gewichtsverhältnisse zu einander als Unterscheidungsmerkmale benutzen, gelangen wir zu folgender Classification.

---

[1]) Freieslebens geogn. Arbeiten, Bd. V, S. 146.

[2]) Annal. de Chim. et de Pharmac. LI, p. 182 ff. Journ. de Pharm. 1843 Avr. p. 286.

Magnesia-Olivin = $3MgO . SiO_3$. Zu dieser Abtheilung dürften gehören: Forsterit, nach Children wesentlich aus Kieselerde und Magnesia bestehend, und wegen seiner Krystallform (rhombische Säule von 128° 54′, jedoch mit basischer Spaltbarkeit) von Scacchi als eine Varietät des Olivins betrachtet. Besitzt Quarzhärte, ist farblos, stark glänzend und durchsichtig. Findet sich, begleitet von Augit und Spinell, in alten Auswürflingen des Vesuvs an der Somma. Olivin von Snarum, in dem bekannten Snarumer Serpentin (Norwegen) als seltene Einmengung vorkommend. Theils einzeln eingewachsene Körnchen, theils kleine Partien bildend, welche sich durch weifse Farbe, gröfsere Härte und Pelluciditäit vom umgebenden Serpentin unterscheiden lassen. Nach einer Analyse von Heffter[1]) besteht dieses Mineral aus 41,93 Kieselerde, 53,18 Magnesia, 2,02 Eisenoxydul, 0,25 Manganoxydul, und 4,00 Wasser (101,38). G. Rose schreibt den Wassergehalt desselben einer mechanischen Beimengung von Serpentin zu, in welchem Fall etwa 30 Proc. Serpentin eingemengt seyn müssten.

Eisen-Magnesia-Olivin = $3(MgO, FeO) . SiO_3$. Die am häufigsten vorkommende Olivinart; mit vorherrschendem, meist zwischen 40 und 50 Proc. betragendem Magnesia- und untergeordnetem, etwa 8 — 15 Proc. betragendem Eisenoxydul-Gehalte. Von der oben angegebenen normalen Krystallform (Säule von 130°) und Spaltbarkeit. Olivengrün bis pistaziengrün und spargelgrün, mitunter auch gelb. Glasglänzend, von muschligem Bruch, durchsichtig bis durchscheinend. Specif. Gewicht = 3,3 — 3,5. Härte wie die des Quarzes, auch wohl etwas geringer. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Von Salzsäure wird derselbe im feingepulverten Zustande, wiewohl etwas schwierig zersetzt; von Schwefelsäure leicht und vollständig. In Meteormassen und basaltischen Gesteinen auftretend, und zufolge neuerer Untersuchungen auch in einigen älteren plutonischen Gebirgsarten. In Bezug auf letztere Art des Vorkommens ist besonders der im Talkschiefer von Syssersk am Ural, zum Theil in Krystallen von beträchtlicher Gröfse angetroffene und von edlem Talk begleitete Olivin — der sogenannte Glinkit — anzuführen, welcher von Beck und Hermann analysirt wurde. Ferner gehört wahrscheinlich hierher ein Norwegischer Olivin (angeblich von Rögeland), welcher in einzelnen deutlichen Krystallen in einem Gemenge von weifsem Labrador, Almandin und schwarzem Glimmer porphyrartig eingewachsen vorkommt[2]). Sein geringes specif. Gew. = 3,2 scheint einen geringen Eisengehalt anzudeuten; auch ist er nur lichtgrün gefärbt. Ferner soll in einem Hornblendegestein am Huronsee Olivin vorkommen. — Chrysolith hat man den wegen seiner schönen Farbe und Durchsichtigkeit zu Schmucksteinen angewendeten Eisen-Magnesia-Olivin genannt. Er kommt in losen Krystallen und Körnern meist aus dem Orient, besonders aus Ober-Aegypten. Die näheren Verhältnisse seines Vorkommens sind nicht bekannt. — Der Hyalosiderit aus dem Dolerit vom Kaiserstuhl im Breisgau, ist eine Olivinart, bei welcher es zweifelhaft bleibt, ob sie zum Eisen-Magnesia-Olivin oder zum Eisen-Olivin (von welchem weiter unten die Rede seyn wird) zu zählen sey. Nach Walchner besteht nämlich dieser Olivin aus 31,63 Kieselerde, 32,40 Magnesia, 28,49 Eisenoxydul, 0,48 Man-

---

[1]) Annal. der Physik, Bd. 82, S. 511.
[2]) Breithaupt's Handb. d. Mineralogie Bd. 3, S. 723.

ganoxydul, 2,21 Thonerde und 2,79 Kali. Er ist von dunkelbrauner Farbe und kommt im genannten Gesteine in kleinen, porphyrartig eingewachsenen Krystallen vor.

Kalk-Magnesia-Olivin $= 3(MgO, FeO + CaO) . SiO_3$. Nach Scacchi soll der Monticellit — in losen Blöcken körnigen Kalksteins, Auswürflingen des Vesuvs, an der Somma vorkommend — die chemische Zusammensetzung $3(MgO + CaO) . SiO_3$ haben. Er bildet kleine durchsichtige, farblose bis gelbliche Krystalle, welche im Wesentlichen die Olivin-Form besitzen, nach Brooke mit einigen Winkelabweichungen (das rhombische Prisma $= 132^0 54'$). Nach Scacchi dagegen stimmen die Krystallwinkel an dem Mineral, welches er für Brooke's Monticellit hält und das von der angeführten Zusammensetzung ist, mit den Winkeln am gewöhnlichen Olivin (Chrysolith) sehr nahe überein. Dies lässt sich jedoch nicht gut in Uebereinstimmung bringen mit der Beschaffenheit eines anderen hierher gehörigen Minerals. Es ist dies der Batrachit Breithaupt's. Eine Analyse von Rammelsberg ergiebt die chemische Zusammensetzung desselben = 37,69 Kieselerde, 21,79 Magnesia, 2,99 Eisenoxydul, 35,45 Kalkerde und 1,27 Wasser, nahe entsprechend der obigen Formel. Nach Breithaupt aber besitzen die Prismen dieses, allerdings meist nur derb oder in undeutlichen Krystallen vorkommenden Minerals Winkel von annähernd 115^0 und 65^0 und sind parallel den Prismenflächen unvollkommen spaltbar. Da hier wohl jedenfalls nur von einer annähernden Isomorphie die Rede seyn kann, so könnte man sich vorstellen, dass jene Flächen nicht dem Hauptprisma, sondern einem brachydiagonalen Nebenprisma der Olivinform entsprächen. Findet sich mit Gehlenit und Kalkspath im körnigen Kalkstein am Rizoniberge in Tyrol. Farbe: licht grünlichgrau bis fast weifs. Specif. Gew. = 3,03.

Eisen-Olivin $= 3FeO . SiO_3$. Von dieser Zusammensetzung scheint der Fayalit zu seyn, ein Mineral, welches sich auf der Azorischen Insel Fayal in losen Knollen und Bruchstücken unter Trachyttrümmern, am Fufse hoher Trachytfelsen, findet. Ein ganz ähnliches Mineral, dessen Zusammensetzung jener Formel noch näher kommt, wurde von Thomson analysirt; es ist aus dem Morne-Bergen im nördlichen Irland. Der Fayalit — mehr oder weniger deutlich blätterig, von bräunlich oder grünlich eisenschwarzer bis pechschwarzer Farbe, muschligem Bruch, unvollkommenem Metallglanz, zum Theil bunt angelaufen, magnetisch, undurchsichtig und von 3,88 — 4,14 specif. Gewicht — stimmt in seinen physischen Eigenschaften, nach Hausmann, ganz mit der krystallisirten Eisenfrischschlacke (s. Frischschlacke) überein, deren morphologische Aehnlichkeit mit Olivin durch Mitscherlich dargethan wurde. — Ein anderes hierher gehöriges Mineral ist der von A. Erdmann[1]) beschriebene und analysirte Eisen-Olivin von Tunaberg in Schweden, welcher als Gemengtheil einer gangförmig im Gneuse vorkommenden eigenthümlichen Gebirgsart, des Eulysit (Augit, Granat und Olivin), auftritt. Derselbe besteht aus 29,34 Kieselerde, 1,21 Thonerde, 54,71 Eisenoxydul, 8,39 Manganoxydul, 3,04 Magnesia und 3,07 Kalkerde, ist also eigentlich ein Mangan-Eisen-Olivin. Ueber die morphologischen Verhältnisse dieser interessanten Oli-

---

[1]) K. Vetensk. Akad. Handl. 1848, p. 15.

vinart wurde bisher nichts bekannt, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Mineral sich auch in dieser Beziehung den Olivinen anschliefst [1])

Eisen-Mangan-Olivin (?) = $3(FeO + MnO) . SiO_3$. Als ein solcher liefse sich der Knebelit betrachten, welcher die angegebene Zusammensetzung besitzt, dessen Krystallform jedoch nicht bekannt ist, da er nur in derben Partieen von unvollkommen muschligem Bruch und ohne Spur von Blätterdurchgängen angetroffen wurde. Er ist grau bis graulich weifs, auch röthlich, bräunlich und grünlich von Farbe, schimmernd bis matt, undurchsichtig und von einem specif. Gew. = 3,71. Sein Fundort ist unbekannt. — Der Tephroit, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung einen Mangan-Olivin darstellen würde, hat nach einigen Forschern eine tetragonale Krystallform, was jedoch von G. Rose in Zweifel gezogen wird. Endlich ist noch zu erwähnen, dass der Willemit = $3 ZnO \cdot SiO_3$ und der Troostit = $3(ZnO, MnO, MgO) . SiO_3$ eine rhomboëdrische Krystallform besitzen, also nicht zum Olivingeschlechte gehören.

Für den mineralogischen Chemiker nicht minder von Interesse als diese Classification der Olivine nach ihren chemischen Hauptbestandtheilen, ist die Eintheilung derselben mit Hinsicht auf die geognostische Stellung der Gesteine, in denen sie angetroffen werden. In solcher Beziehung lassen sich besonders drei Classen von Olivinen unterscheiden, nämlich 1) Meteorische Olivine, 2) Basaltische oder vulcanische Olivine und 3) Plutonische Olivine, d. h. Olivine in älteren plutonischen Gebirgsarten. Von den als lose Körner oder Krystalle im Sande einiger Gegenden vorkommenden Olivinen bleibt es natürlich mitunter ungewiss, zu welcher dieser Classen sie gehören. In dem Folgenden ist, unter Zugrundelegung einer solchen Eintheilung, eine Uebersicht der vorzüglichsten Olivinanalysen gegeben.

Meteorische Olivine.	SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3		Summa
1) O. a. d. Pallas'schen Masse, n. Klaproth	41,00	38,50	18,50	—	—	—	—	98,00
2) Derselbe, n. Walmstedt	40,83	47,74	11,53	0,29	Spur	Spur	—	100,39
3) Derselbe, n. Stromeyer	38,48	48,42	11,19	0,34	—	0,18	—	98,61
4) Derselbe, n. Berzelius	40,86	47,35	11,72	0,43	—	—	SnO_2 0,17	100,53
5) O. a. d. Meteorm. v. Olumba, n. Stromeyer	38,25	49,68	11,75	0,11	—	—	—	99,79
6) O. v. d. Meteorm. v. Atacama, n. Schmid	36,92	43,16	17,21	1,81	—	—	—	99,10

[1]) Auch den Tautolit hielt man früher für eine eisenreiche Olivinart. Breithaupt's neuere krystallometrische Untersuchung dieses Minerals macht es jedoch wahrscheinlich, dass dasselbe ein dem Bucklandit verwandter Epidot sey.

[2]) Nebst Spur von Chrom.

Vulcanische Olivine.	SiO	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3		Summa
1) O. a. Böhmen, n. Walmstedt . . .	41,42	49,61	9,14	0,15	—	0,15	—	100,47
2) O. a. Vivarais, n. Demselben	41,44	49,19	9,72	0,13	0,21	0,16	—	100,85
3) O. v. M. Somma, n. Demselben	40,08	44,22	15,26	0,48	—	0,18	—	100,22
4) O. v. Giefsen, n. Stromeyer . . .	40,09	50,49	8,17	0,20	—	0,19	NiO 0,37	99,51
5) O. v. Kasalthoff, n. Demselben	40,45	50,67	8,07	0,18	—	0,19	0,33	99,89
6) O. v. Grönland, n. Lappe	40,00	43,09	16,21	0,55[1])	—	0,06	—	99,91
7) O. v. Fogo, n. Deville	40,19	35,70	15,27	2,27	5,12	0,80	—	99,35
8) O. v. Antuco, n. Domeyko	40,70	39,70	19,60	—	—	—	—	100,00
9) Hyalosiderit, n. Walchner	31,63	32,40	28,49	0,48	—	2,21[2])	KO 2,79	98,00
10) Fayalit v. Fayal, n. Fellenberg .	31,04	—	62,57	0,79	0,43	3,26	PbO 1,71[3])	100,12
11) Derselbe, n. C. G. Gmelin	24,93	—	65,84	2,94	—	1,84	CuO 0,60[4])	98,92
12) Derselbe v. Irland, n. Thomson . . .	29,60	—	68,73	1,78	—	—	—	100,11

Plutonische Olivine.	SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3		Summa
1) O. v. Syssersk (Ural), n. Beck[5])	39,21	44,06	17,45	—	—	—	—	100,72
2) Derselbe, n. Hermann[5])	40,04	42,60	17,58	—	—	—	NiO 0,15	100,37
3) O. v. Snarum, n. Heffter[6])	41,93	53,18	2,02	0,25	—	—	HO 4,00	101,38
4) O. v. Tunaberg, n. A. Erdmann[7]) . .	29,34	3,04	54,71	8,39	3,07	1,21	—	99,76
5) Batrachit, n. Rammelsberg[8])	37,69	21,79	2,99	—	35,45	—	HO 1,27	99,19

Zu den plutonischen Olivinen gehört aufserdem der oben erwähnte Norwegische Eisen-Magnesia-Olivin und vielleicht auch der Monticellit[9]). Ferner ist hierbei eines von A. Erdmann beobachteten Olivin-Vorkommens zu Tunaberg in Schweden[10]) zu gedenken,

[1]) Nebst NiO und Spur CuO.
[2]) Nebst Spur von Chrom.
[3]) Nebst 0,32 CuO.
[4]) Nebst 2,77 einfach Schwefeleisen.
[5]) Siehe oben unter Eisen-Magnesia-Olivin.
[6]) S. o. unter Magnesia-Olivin.
[7]) S. o. unter Eisen-Olivin.
[8]) S. o. unter Kalk-Magnesia-Olivin.
[9]) S. o. ebendaselbst. Da die Kalksteinblöcke, in denen der Monticellit vorkommt, Auswürflinge des Vesuvs sind, so bleibt die vulcanische oder plutonische Bildung dieses Minerals natürlich in Frage gestellt.
[10]) Vetensk. Akad. Handl. 1848, S. 71.

welches nicht mit dem oben gedachten Vorkommen eines Eisen-Olivins (im Eulysit) daselbst zu verwechseln ist. Das hier in Rede stehende Mineral gehört, soweit die bisher angestellte Untersuchung darüber Aufschluss giebt, zum Eisen-Magnesia-Olivin, und findet sich in einem krystallinischen Kalkstein der Tunaberger Gegend. In diesem dem (Ur-) Gneuse eingelagerten Kalksteine sind Körner und kleine Partien eines dunkelgrünen Serpentins, sowie ein gelblich weifser Glimmer und lichtgrüner Chlorit eingesprengt. Theils mit diesem Serpentin verwachsen, theils aber auch — wiewohl weit seltener — in selbständigen kleinen Partieen (Körnern) findet sich jener gelblich oder grünlich gefärbte Olivin. Es ist dies also — neben dem Vorkommen des Olivin in dem bekannten Snarumer Serpentin — das zweite Beispiel von dem Zusammenvorkommen des Serpentin mit Olivin. Diese sowohl in chemisch mineralogischer als in geognostischer Beziehung interessante Thatsache wird uns weiter unten Stoff zu einigen Betrachtungen geben.

Was die Zusammensetzung der, in losen Körnern und Krystallen, im Sande einiger Gegenden vorkommenden Olivine (von mehr oder weniger zweifelhafter Bildungsart) betrifft, so stehen uns hierüber hauptsächlich nur folgende Analysen zu Gebote:

	SiO_3	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	NiO	Summa
1) Oriental·scher Chrysolith, n. Klaproth	39,00	43,50	19,00	—	—	—	101,50
2) Derselbe, n. Stromeyer. . .	39,73	50,13	9,19	0,09	0,22	0,32	99,68
3) Olivin v. d. Iserwiese, n. Walmstedt	41,54	50,04	8,66	0,25	0,06	—	100,55

In Betreff der chemischen Constitution der Olivine überhaupt ist hier noch die Thatsache einzuschalten, dass man in einigen Olivinen Spuren von Phosphorsäure, mitunter auch von Fluor [1]) angetroffen hat.

Durch Combination der zuvor gegebenen beiden Entheilungsarten der Olivine gelangen wir zu folgendem Resultate.

Die meteorischen Olivine, aus allen bisher näher untersuchten olivinhaltigen Meteormassen sind:

Eisen-Magnesia-Olivine.

Unter den vulcanischen Olivinen wurden angetroffen:

Eisen-Magnesia-Olivine (der zahlreichsten Fundstätten),
Eisen-Olivin (Fayalit),
Magnesia-Olivin (Forsterit).

Als plutonische Olivine sind uns bis jetzt bekannt:

Eisen-Magnesia-Olivine (von Syssersk, Rögeland und Tunaberg; am letzteren Orte begleitet von Serpentin).
Eisen-Olivin (ein Eulysit von Tunaberg),
Magnesia-Olivin (von Snarum; begleitet von Serpentin),
Magnesia-Kalk-Olivine (Batrachit und Monticellit?).

Die plutonischen Olivine können wiederum in zwei Abtheilungen gebracht werden, je nachdem dieselben nämlich in abnormen (unge-

[1]) A. Erdmann l. c. p. 74.

schichteten) krystallinischen Gesteinen oder in geschichteten krystallinischen Gebirgsarten auftreten. Hierbei stellt sich Folgendes heraus.

In abnormen plutonischen Gesteinen finden sich:

1) Eisen-Magnesia-Olivin von Rögeland in Norwegen (in einem aus Labrador, Almandin und schwarzem Glimmer bestehenden Gestein).
2) Eisen-Olivin von Tunaberg (im Eulysit, einem Gemenge von Augit, Granat und Olivin) [1]).

In geschichteten plutonischen Gesteinen kommen vor:

1) Eisen-Magnesia-Olivin von Syssersk (im Talkschiefer; begleitet von krystallinisch blätterigem Talk);
2) Eisen-Magnesia-Olivin von Tunaberg (im krystallinischen Kalkstein; begleitet von Serpentin und Chlorit);
3) Magnesia-Olivin von Snarum (in einem dem Gneuse eingelagerten Serpentin).
4) Magnesia-Kalk-Olivin, Batrachit, von Rizoniberg in Tyrol im krystallinischen Kalkstein, begleitet von Gehlenit).

Der in Bezug auf seine Bildungsart zweifelhafte und überdies noch nicht näher chemisch untersuchte Monticellit ist hier aufser Betracht gelassen. In Betreff der übrigen plutonischen Olivine ergiebt sich die wichtige Thatsache: dass alle bisher in geschichteten plutonischen Gesteinen angetroffenen Olivine von wasserhaltigen Magnesia-Silicaten (Talk, Chlorit, Serpentin) oder von wasserhaltigem Magnesia-Kalk-Silicat (Gehlenit) begleitet sind. Zugleich ist dabei zu berücksichtigen, dass der Magnesia-Kalk-Olivin (Batrachit) vom Rizoniberge selbst wasserhaltig ist, und der Magnesia-Olivin von Snarum (s. oben) vielleicht ebenfalls. (Der Olivin von Rögeland wurde bisher nur krystallographisch untersucht.)

Das Vorkommen sämmtlicher Olivinarten ist, wie es durch deren chemische Constitution — als Drittel-Silicate — bedingt wird, an quarzfreie, magnesiahaltige (oder eisenreiche) Gesteine gebunden. Selbst das Auftreten höher silicirter Verbindungen, wie z. B. Orthoklas, Albit u. a., scheint der Entwickelung des Olivin, in unmittelbarer Nähe solcher Silicate, ein Hinderniss gewesen zu seyn. Daraus ergiebt sich die Häufigkeit des Olivinvorkommens in den basaltischen Gesteinen und die verhältnissmäfsige Seltenheit desselben in älteren (kieselerdereicheren) Gebirgsarten. —

Bei der oben gegebenen Uebersicht verschiedener Olivin-Analysen wurde nur auf solche Olivine Rücksicht genommen, welche die normale Zusammensetzung eines Drittel-Silicates haben, oder doch nur so wenig davon abweichen, dass die Differenz irgend einem unwesentlichen Umstande zugeschrieben werden kann. Bei den folgenden Olivinen aber ist diese Abweichung zu grofs, um unbeachtet zu bleiben.

---

[1]) Die richtige Stellung dieses Olivins ist schwer zu bestimmen, indem man den Eulysit mit fast noch gröfserem Rechte zu den basaltischen als zu den plutonischen Gesteinen zählen kann.

	SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Cr_2O_3	HO	Summa
1) O. aus einer Meteormasse von Grimma, nach Stromeyer .	61,88	25,83	9,12	0,31 [1])	—	0,33	0,45	97,92
2) O. aus dem Basalt von Unkel, nach Klaproth.	50,00	38,50	12,00	—	0,25	—	—	100,75
3) O. aus dem Basalt vom Karlsberg (Habichtswald), nach Demselben	52,00	37,75	10,75	—	0,12	—	—	100,62

Der erstgenannte meteorische Olivin giebt das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : RO = 32,1 : 12,6$. Berücksichtigt man aber den bei der Analyse stattgefundenen Verlust von mehr als 2 Proc., und nimmt man an — was das Wahrscheinlichste ist — dass derselbe in Magnesia bestehe, so verändert sich jenes Verhältniss zu 32,1 : 13,4, kommt also der Proportion 32 : 14,2 nahe, welche der Amphibol-Formel

$$RO \,.\, SiO_3 + 3RO \,.\, 2SiO_3$$

entspricht. — Die basaltischen Olivine von Unkel und Karlsberg führen zu den Sauerstoff-Proportionen von respective 26 : 18 und 27 : 17,5. Aus anderen Olivinanalysen von Klaproth (s. oben) ergiebt sich, dass dieser Chemiker die Kieselerde stets annähernd richtig, Magnesia und Eisenoxydul aber stets unrichtig bestimmt hat, indem die von ihm angewendete analytische Methode eine sehr beträchtliche Menge Magnesia unabgeschieden beim Eisenoxyd liefs. Bringt man dies in ungefähren Anschlag, so verändern sich jene beiden Sauerstoff-Verhältnisse zu ungefähr 26 : 19 und 27 : 18,5, nähern sich also 26 : 19, d. h. 4 : 3, entsprechend einem Atom-Verhältniss von 4 : 9 und einer Formel:

$$2(3RO \,.\, SiO_3) + 3RO \,.\, 2SiO_3,$$

welche eine Combination von 2 Atomen Olivin und 1 Atom Augit darstellt.

Wenn spätere Untersuchungen es zweifellos machen sollten, dass diese problematischen Olivine wirklich die morphologischen Charaktere des normalen Olivins besitzen, so würde daraus ein neuer Beleg für die wichtige Thatsache folgen: dass auch anders zusammengesetzte Substanzen als $3RO \,.\, SiO_3$ in der Olivinform zu krystallisiren vermögen. Diese Thatsache wird unter Anderem durch ein Mineral aufser Zweifel gestellt, dessen krystallographische und chemische Verhältnisse wir neuerlich sehr gründlich kennen gelernt haben. Es ist dies der, dem Olivin in so mancher Beziehung verwandte Humit.

Der Humit ist nach Rammelsberg's Untersuchung [2]) eine Verbindung von

$$4MgF \,.\, SiF_3 + n(4MgO \,.\, SiO_3)$$

und es sind bis jetzt drei Arten (Typen) einer solchen Verbindung bekannt, in welchen n respective = 27, 18 und 36 ist. Nach Scacchi kommt jeder dieser Typen ein besonderer Complex von Krystallflächen

[1]) In Rammelsberg's Handwörterbuch und in mehreren mineralogischen Lehr- und Handbüchern steht 9,31 MnO. Dann würde aber die Summe der Bestandtheile nicht, wie stets angegeben, 97,92, sondern 106,92 betragen.

[2]) Rammelsberg's Handwörterb. Supplem. V, S. 125.

zu, doch sind alle drei Krystallgestalten rhombisch und in ihrer Grundgestalt sehr nahe mit der des Olivin übereinstimmend. Sogar viele der am Olivin auftretenden Combinationsflächen kommen auch beim Humit vor. Olivin und Humit sind also, trotz ihrer verschiedenen chemischen Constitution, homöomorph. Der Grund dieser Homöomorphie lässt sich auf folgendem Wege zur Einsicht bringen. Die eben angeführte chemische Formel kann auch die Form

$$4 \begin{Bmatrix} MgO \\ MgF \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} SiO_3 \\ SiF_3 \end{Bmatrix}$$

annehmen. Der Humit ist hiernach als ein Viertel-Silicat der Magnesia

$$= 4\,MgO\,.\,SiO_3$$

zu betrachten, in welchem mehr oder weniger MgO durch MgF, und SiO_3 durch SiF_3 homöomorph vertreten ist. Allein dieser letztere Ausdruck kann umgeformt werden zu:

$$2\,(3\,MgO\,.\,SiO_3) + 6\,MgO\,.\,SiO_3,$$

d. h. der Humit lässt sich betrachten als zusammengesetzt aus 2 Atomen Olivin (Magnesia-Drittelsilicat) und 1 Atom Magnesia-Sechstelsilicat, in welcher Verbindung ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist. Die Homöomorphie des Humit und Olivin beruht also 1) auf der Homöomorphie von O und F, und 2) auf der Homöomorphie von $3\,MgO\,.\,SiO_3$ und $6\,MgO\,.\,SiO_3$. Für den ersten dieser Punkte spricht die gleiche Krystallform von MgO und CaF; für den zweiten aber spricht eine Reihe von Thatsachen, von denen in diesem Wörterbuche bei den Artikeln Isomorphismus, polymerer (Bd. IV, S. 193—197) und Oligoklas (Bd. V, S. 673) bereits die Rede war. —

Schliefslich ist hier noch der veränderten Olivine zu gedenken. Man findet nämlich an Orten, wo — durch Quellenwirkung oder überhaupt durch eingedrungene Wässer — zersetzte Basalte vorkommen, auch die in ihnen eingeschlossenen Olivine mehr oder weniger verändert. Solche Olivine wurden von Walmstedt und Rhodius untersucht:

	(1)	(2)	(3)
Kieselerde	42,61	49,2	53,6
Magnesia	48,86	16,8	18,0
Eisenoxydul } . . .	8,36	31,5	26,1
Eisenoxyd }		1,4	0,7
Manganoxydul . .	0,15	—	—
Kalkerde	0,22	—	—
Thonerde	0,14	—	—
	100,34	98,9	98,4

(1) Hell rostgelber, undurchsichtiger, glanzloser, aber nicht zerfallener Olivin von der Wilhelmshöhe bei Kassel, nach Walmstedt. (2) und (3) grüner, wachsglänzender, undurchsichtiger Olivin aus dem Basalt des Virnebergs bei Rheinbreitenbach, nach Rhodius. Die gedachte Veränderung besteht hiernach also darin: dass durch die eingedrungenen Wässer ein gröfserer oder geringerer Theil der Basen des Olivins fortgeführt wurde, und zwar die Magnesia in relativ gröfserer Menge, als das Eisenoxydul, so dass sich als das Product dieses Processes eine Verbindung darstellt, welche kieselerde- und eisenoxydulreicher, aber magnesiaärmer als der Olivin ist. —

Einige Mineralogen sind der Meinung, dass der Serpentin nichts anderes sey, als ein veränderter Olivin; und Bischof hat in seinem Lehrbuche der Geognosie die bestimmter formulirte Ansicht ausgesprochen, dass diese Veränderung durch Wassereinwirkung und in Folge einer gewissen Durchdringlichkeit der Gesteinsmassen geschehen sey, wie er letztere selbst bei den dichtesten krystallinischen Gebirgsarten postulirt. Nun haben wir aber so eben erfahren, dass durch Einwirkung von Wasser auf Olivin, unter gewöhnlichen Verhältnissen, kein Serpentin entsteht. Allein selbst wenn dadurch Serpentin entstehen könnte, wie verträgt es sich mit der Bischof'schen Ansicht: dass der Olivin bis jetzt ausschliefslich nur innerhalb der plutonischen Gebirgsarten von Serpentin begleitet gefunden wurde (siehe oben), während man die so überaus häufigen Olivine der basaltischen Gesteine bisher niemals in dieser Begleitung angetroffen hat? Es folgt vielmehr aus dieser Thatsache auf das Unzweideutigste: dass, im Fall der Serpentin ein veränderter Olivin seyn sollte, der Act dieser Veränderung auf irgend eine Weise an die plutonischen Gesteine, und — wie es bis jetzt den Anschein hat — vorzugsweise an die geschichteten derselben geknüpft seyn müsse. Dass letztere in ihrem gegenwärtigen Zustande mehr zu einer Serpentinbildung prädisponiren sollten, als die basaltischen Gesteine, dazu ist kein ersichtlicher Grund vorhanden; wir werden also unmittelbar darauf geführt, die Serpentinbildung als einen erloschenen Process zu betrachten, welcher nach dem Hervortreten der basaltischen Massen nicht mehr in der Erdrinde stattfand.

Indem wir den chemischen Hergang dieses urweltlichen Processes mit Hülfe von Analogien näher zu erforschen suchen, verstärkt sich unsere so eben gewonnene Ueberzeugung: der Act der Serpentinbildung müsse jedenfalls unter ganz anderen Verhältnissen vor sich gegangen seyn, als sie sich gegenwärtig in dem uns zugänglichen Theile der Erdrinde beobachten lassen. Denn unter den gegenwärtigen Verhältnissen bildet sich durch Wassereinwirkung auf Olivin — wie gezeigt wurde — ein Silicat, welches kieselerdereicher und eisenoxydulreicher als dieser Olivin ist, welcher Veränderung die chemische Constitution der in Begleitung von Olivin angetroffenen Serpentine ganz und gar nicht entspricht. Wie nämlich später (im Artikel: Serpentin) mit zuverlässigster Schärfe gezeigt werden wird, stehen die chemischen Constitutionen des Olivin und Serpentin in dem Verhältnisse zu einander: dass man sich den Serpentin als einen Olivin vorstellen kann, in welchem eine gewisse Menge Magnesia durch eine gewisse Menge Wasser — in dem Verhältnisse von 1 Atom Magnesia zu 3 Atomen Wasser — vertreten ist. Hiernach sieht es nicht aus, als sei der Serpentin das Product eines einfachen Waschprocesses. Selbst, wenn man bei einer solchen Bischof'schen Auswaschung von dem — dadurch nicht zu erklärenden — unverändert gebliebenen relativen Kieselerdegehalte absehen wollte, so steht doch die Thatsache im Wege: dass der Snarumer Serpentin fast genau dieselbe Menge Eisenoxydul enthält, wie der damit vorkommende Olivin, und dass überhaupt alle normalen Serpentine in der Regel sogar bedeutend ärmer an Eisenoxydul sind als der gewöhnliche Olivin. In keinem dieser Fälle ist also jenes charakteristische Anwachsen des Eisenoxydulgehaltes zu bemerken, wie die

oben angeführten Analysen veränderter Olivine es als Wirkung einer Auswaschung herausstellen.

Halten wir die Ergebnisse unserer Betrachtung fest. Im Fall der Serpentin ein veränderter Olivin ist, so muss der verändernde Process: ein wenigstens seit dem Beginn der Basalt-Periode erloschener, von gewöhnlicher Wasserwirkung durchaus verschiedener seyn. Da wir jedoch jedenfalls das Wasser selbst bei diesem Processe nicht entbehren können, so bleibt uns, soweit ersichtlich, nichts anderes übrig, als dasselbe unter Mitwirkung einer höheren Temperatur und eines höheren Druckes in den Olivin hineinzupressen und dafür eine entsprechende Menge Magnesia zu entführen. Nach einer in der neueren Zeit immer mehr Terrain gewinnenden Ansicht gehören aber gleichzeitige Wärme- und Wasserwirkung bei hohem Drucke zu den wesentlichsten Momenten der Bildung plutonisch-metamorpher Gesteine [1]). Was kann also wohl natürlicher seyn, als die Serpentinbildung innerhalb der plutonischen Gesteinsarten — im Allgemeinen mit der Bildung dieser Gesteine selbst zusammenfallen zu lassen? Das Zusammenvorkommen des Olivins der plutonischen Gebilde mit gewissen wasserhaltigen Silicaten (Serpentin, blättrigem Talk, Chlorit, Gehlenit), welche man bisher nirgends als Producte der gegenwärtigen geologischen Periode angetroffen hat, deutet unverkennbar auf die Verknüpfung der Olivinbildung mit einer plutonischen Wasserwirkung gedachter Art hin. Unter allen Umständen haben Diejenigen, welche den Serpentin für einen veränderten Olivin, also für kein ursprünglich gebildetes Mineral ansehen, erst einen geschichtlichen Vorgang — das spätere Eindringen des Wassers — nachzuweisen; während Diejenigen, welche der entgegengesetzten Ansicht sind — bei dem in der Natur angetroffenen Thatbestande verharren können. Unläugbar erfordert es die streng wissenschaftliche Methode: die sich aus diesem Thatbestande am einfachsten und unmittelbarsten ergebende Deutung nicht eher aufzugeben, als bis ein vollgültiger Beweis zu Gunsten einer anderen Deutungsart geführt seyn wird. —

Ein anderer Theil von Thatsachen, welcher dazu geeignet seyn dürfte, einiges Licht auf die interessante Serpentin-Genesis zu werfen, wird im Artikel Serpentin angeführt werden. *Th. S.*

Olivin [II.] nennt Mulder ein Zersetzungsproduct des Salicins, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht. (s. Salicin, Zersetzungsproducte). *Fe.*

Olivirutin. Vergl. den Art. Olivil.

Olivit nennt Landerer einen von ihm aus den unreinen Oliven dargestellten Bitterstoff. Man zieht die Früchte mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure aus und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird in verdünnter Säure wieder aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann die Substanz nochmals mit Ammoniak ausgefällt. Das Präcipitat schiefst nach dem Auflösen in Alkohol und gehöriger Concentration der Flüssigkeit in Krystallen an. Diese schmecken bitter, reagiren

---

[1]) Discussion sur la nature plutonique du Granite et des silicates cristallins qui s'y rallient. Bull. d. l. Soc. géol. 2 Sér. IV, 468; VI, 644 und VIII, 500.

neutral und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren, ohne jedoch mit denselben krystallisirbare Salze zu geben. Von Salpetersäure werden sie unter gelber Färbung ruhig aufgelöst.

Mit diesem Stoffe ist wahrscheinlich ein anderer identisch, welchen Landerer auf ganz ähnliche Weise aus den Blättern des Oelbaums dargestellt hat. *Wp.*

Omichmyloxyd nennt Scharling einen aus dem menschlichen Harn (ὄμιχμα) abgeschiedenen Körper, über dessen Darstellung, Eigenschaften und Umwandlungen er Folgendes angiebt [1]):

Um irgend welche Zersetzung möglichst zu vermeiden, concentrirt man den Harn durch Gefrierenlassen, bis das Eis eine deutliche Färbung annimmt; die Flüssigkeit wird mit Aether durch wiederholtes Schütteln extrahirt, darauf die ätherische Lösung der Destillation unterworfen und der Rückstand anfänglich mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen. Das so von Harnstoff und anderen in Wasser löslichen Stoffen befreite Omichmylchlorid enthält noch Ammoniaksalze; durch Auflösen der Substanz in Kalilauge und durch Kochen werden diese zersetzt, worauf das Omichmyloxyd durch Schwefelsäure ausgefällt und durch Auswaschen der braunen Flocken, Trocknen, Auflösen in Aether und Verdampfen der mit wenig Wasser versetzten Lösung rein erhalten wird.

Nach diesem Verfahren dargestellt, ist das Omichmyloxyd ein bräunlich gelbes Harz, welches in kochendem Wasser zu Oel schmilzt, sich in Wasser kaum, leicht in Aether, Weingeist (mit saurer Reaction), Ammoniakwasser, verdünntem kaustichen und kohlensauren Kali oder Natron löst, und welches in trockenem Zustand stark nach Castoreum, mit Wasser gekocht schwach urinös, in ätherischer Lösung mit wenig Terpentinöl versetzt und verdampft süfslich aromatisch riecht, ähnlich wie der nach eingenommenem Terpentinöl oder Wachholderbeerenöl gelassene Harn.

Wenn man es mit Wasser angefeuchtet bis zu angehender Zersetzung erhitzt, verbreitet es den Geruch des faulenden Urins; bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit weifser stark leuchtender Flamme, unter Hinterlassung einer unbedeutenden Menge Asche.

Die elementare Zusammensetzung des Omichmyloxyds hat Scharling aus Mangel an Material nicht erforschen können, dagegen das Verhalten zu chlorhaltiger Salpetersäure untersucht.

Bei der Destillation des Omichmyloxyds, welches noch etwas Harnstoff enthielt mit chlorhaltiger Salpetersäure, wurde angfänglich in der Vorlage ein grünlich gelbes Oel, Nitrochloromichmyl, nebst Salpetersäure und Wasser beobachtet, dann bildeten sich in der Retorte unter lebhaftem Aufbrausen gelbe, ölartige Tropfen, Chloromichmylharz, endlich füllte eine plötzliche Reaction den Apparat mit gelbem Schaum und starkem weifsen, Salpetergas enthaltenden Dampf; in der Retorte blieb eine poröse, harzige Kohle, während die in der Vorlage befindliche Masse in kochendes Wasser einen beim Erkalten in blättrigen Krystallen sich ausscheidenden Körper abgab. Die Krystalle scheinen Benzoësäure gewesen zu seyn, da sie sich leicht in Weingeist lösten, sich leicht verflüchtigen liessen und mit Ammoniak gesättigt in neutraler Eisenchloridlösung einen rothen Niederschlag erzeugten. Durch

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac., XLI, S. 51, und XLII, S. 265.

Destillation der Mutterlauge von salpetersaurem Harnstoff, die neben Omichmyloxyd Salpetersäure und Chloride enthält, also einer aus rohem Omichmyloxyd und chlorhaltiger Salpetersäure bestehenden Flüssigkeit ziemlich gleichzustellen ist, gewann Scharling bei lebhaftem Feuer zweimal eine zur sicheren Bestimmung ausreichende Menge Benzoësäure; — hingegen findet sich bei ganz gemäfsigter Temperatur in der Vorlage und zum Theil im Retortenhals verdichtet eine eigenthümliche Säure: Chloromichmylsäure, und in der Retorte eine gröfsere Menge Chloromichmylharz, gemengt mit den Salzen des Harnes.

Die Chloromichmylsäure wird in folgender Weise gewonnen: Nach Abscheidung des Nitrochloromichmyls wird das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand durch Aether vom Farbstoff [1]) befreit; bei darauf folgender Destillation des getrockneten Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, setzt sich die Chloromichmylsäure in einer dicken Schicht ab und verstopft zuweilen den Retortenhals; sie wird auf einem Filter mit eiskaltem Wasser gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Säure gleicht in vielen Beziehungen der Benzoësäure, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in farblosen Blättchen auskrystallisirt wird in grofser Menge von Weingeist und Aether aufgenommen, schmilzt noch unter 100°, sublimirt bei höherer Temperatur in einem Luftstrom unverändert, zersetzt sich aber, wenn man sie in einer Retorte erhitzt, in ein Sublimat von Benzoësäure und benzoësauren Ammoniak (nach späteren Versuchen enthält die reine Säure keinen Stickstoff, kann also auch kein Ammoniaksalz liefern) und in rückständige Kohle. Beim Erhitzen mit Kalk wird aus der (unreinen) Säure Ammoniak entwickelt, in rauchender Schwefelsäure löst sie sich und wird unverändert durch Wasser wieder gefällt; die gelbe ammoniakalische Lösung der (reinen?) Säure färbt sich gekocht nach einiger Zeit roth und giebt darauf mit Wasser einen Niederschlag von Chloromichmylsäure (?); mit Eisenchlorid erzeugt das Ammoniaksalz einen weifsen, der Säure ähnlichen Niederschlag. Die Salze mit Kali, Natron, Baryt, Silberoxyd und Bleioxyd sind leicht löslich.

Das Aequivalent der Chloromichmylsäure fand Scharling im Mittel zu 1864,5; mit Benutzung der älteren Atomgewichte drückt er die Zusammensetzung durch die Formel $\dot{H}O \,.\, C_{14} H_4 \dot{C}l O_3$ aus.

Nitrochloromichmyl nennt Scharling das zu Anfang der Destillation übergehende grüngelbe Oel; es besitzt dieses einen höchst durchdringenden, thränenerregenden Geruch und ein specif. Gewicht von ungefähr 1,5; in Weingeist löst es sich leicht, bildet aber Salpeteräther; in Wasser ist es schwer löslich und zerfällt beim Kochen nach und nach in Chloromichmylsäure und Salzsäure (und Salpetersäure?); beim Stehen mit Schwefelsäure verwandelt es sich in einen festen Körper, der Chloromichmylsäure enthält; mit Schwefelsäure destillirt liefert es: Wasser, Salzsäure, (Salpetersäure?), Chloromichmylsäure und Chloromichmyl; mit verdünntem kohlensauren Kali oder Natron liefert es ebenfalls Chloromichmyl; mit kaustischen Basen bildet es schöne orangenfarbige Salze, welche Salpetersäure und einen eigenthümlichen Farbstoff (siehe

---

[1]) Wenn zur Sättigung der Säure Ammoniak angewendet und darauf destillirt wird, so geht ein Farbstoff über, welcher mit Bleisalzen schön gelbrothe Niederschläge giebt.

oben Anmerkung) enthalten. Scharling fand im Nitrochloromichmyl im Verhältniss zum Kohlenstoff doppelt so viel Chlor als in der Chloromichmylsäure und vermuthet daher, dass seiner Zusammensetzung die Formel $C_{14} H_4 Cl_2 O_2 + NO_5$ entspreche.

Chloromichmyl, Zersetzungsproduct des Nitrochloromichmyls, ist ein indifferentes Oel, welches sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser auflöst, von Alkalien nur äufserst langsam zersetzt wird, dagegen im feuchten Zustand beim Erwärmen an der Luft Salzsäure entwickelt und in Chloromichmylharz übergeht.

Chloromichmylharz nennt Scharling die harzartige Masse, welche, wie angegeben, auf mehrfache Weise entsteht, jedenfalls ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist und nur dadurch Beachtung verdient, dass es bei der Destillation mit Königswasser in Chloromichmylsäure und Nitrochloromichmyl sich verwandelt.

Die hier abgehandelten Körper verknüpft Scharling in folgender Weise:

Zunächst entstehen aus den harzartigen Bestandtheilen und Chloriden des Harns unter Einfluss der Salpetersäure: Nitrochloromichmyl; dieses zersetzt sich durch die Wasserdämpfe theilweise in Salzsäure und Chloromichmylsäure und bei weiterem Salzsäure-Verlust in Chloromichmylharz, welches bei stärkerer Hitze Kohle und Benzoësäure erzeugte.

Aehnliche Verbindungen erhielt Scharling aus Pferdeharn; nach der Zusammensetzung der Chloromichmylsäure, welche isomer ist mit dem Chlorsalicyl (Chlorspiroyl) und der Chlorbenzoësäure: $HO.C_{14}(H_4 Cl)O_3$ (vergl. im Supplement Benzoësäure) und nach der beobachteten Umwandlung in Benzoësäure kann an einem innigen Zusammenhang mit den Gliedern der Benzoylgruppe nicht gezweifelt werden; vielleicht sind die beschriebenen Verbindungen Gemenge theils von Hippursäure und den von Städeler im Kuhharn [1]) aufgefundenen flüchtigen Körpern theils von deren entsprechenden Zerzetzungsproducten. *Ml.*

Omphazit (von ὄμφαξ, unreif, grün), ein durch seine frische gras-, lauch- oder berggrüne Farbe ausgezeichnetes Mineral, welches zum Augit- oder zum Hornblende-Geschlechte gehören dürfte. Vielleicht hat man auch, durch äufsere Charaktere getäuscht, chemich verschiedene Mineralien so genannt. Analysen mangeln hier noch gänzlich. Der Omphazit kommt in körnig schaligen, körnigen, kleinblättrigen oder kurzstrahligen Aggregaten vor, an denen krystallometrische Beobachtungen kaum anzustellen sind. Mit eingesprengtem rothen Granat bildet er den sogenannten Eklogit, ein Gestein, welches in der Nachbarschaft einiger Serpentine auftritt. *Th. S.*

Onkosin (von ὄγκωσις, Anschwellen hinsichtlich seines Verhaltens vor dem Löthrohr) hat v. Kobell ein wasserhaltiges Silicat aus dem Salzburgischen genannt, welches nach seiner Analyse besteht aus 52,52 Kieselerde, 30,88 Thonerde, 3,82 Talkerde, 0,80 Eisenoxydul, 6,38 Kali und 4,60 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 27,28 : 14,42 : 2,79 : 4,09$. Hieraus hat v. Kobell die mindestens sehr unwahrscheinliche Formel

$$3RO.5SiO_3 + 6(Al_2O_3.SiO_3) + 3HO$$

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac. LXXVII, S. 17 ff.

construirt, welche ein Sauerstoff-Verhältniss verlangt von 27,28:14,88:2,48:2,48. Wird dagegen das Wasser als basisches betrachtet, also die gefundene Menge desselben durch 3 dividirt und sein Sauerstoff zu dem von RO addirt, so erhält man die Sauerstoff-Proportion $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 27,28 : 14,42 : 4,15$, welches annähernd gleich ist $27 : 13,5 : 4,5 = 6 : 3 : 1$, also zu der einfachen Atomen-Proportion $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 2 : 1 : 1$ und zur einfachen Formel

$$(RO).SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$$

führt. Das hierbei von uns angenommene Sauerstoff-Verhältniss weicht zwar von dem durch die Analyse bestimmten etwas ab, indem es etwas weniger Thonerde und mehr Base (RO) verlangt als gefunden wurden. Allein gerade diese Abweichung macht unsere Annahme um so wahrscheinlicher, da es kaum zweifelhaft ist, dass — bei der verhältnissmäfsig grofsen Thonerde- und kleinen Talkerde-Menge — die Talkerde von der Thonerde nicht vollkommen abgeschieden wurde. Auch wurde vielleicht der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden. Die Analyse hat 1 Proc. Verlust gegeben. Sind wir mithin zur Annahme obiger Formel berechtigt, so folgt daraus: dass der Onkosin als ein Labrador zu betrachten sey, in welchem ein Theil der festen Basen RO durch Wasser ersetzt ist. Das Mineral kommt nur derb vor, von unvollkommen muschligem bis splittrigem Bruch, lichtapfelgrüner bis graulicher und bräunlicher Farbe, schwach fettglänzend und durchscheinend. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Spec. Gew. = 2,8. Von Schwefelsäure wird es vollkommen zersetzt, von Salzsäure nicht. Es wäre interessant, die näheren Verhältnisse des Vorkommens dieses Minerals kennen zu lernen. *Th. S.*

Ononid nennt Reinsch einen in der Hauhechelwurzel (*Radix ononidis spinosae*) enthaltenen Stoff, welcher mit dem Glycyrrhizin viel Aehnlichkeit hat. Zur Darstellung desselben erschöpft man die Wurzel mit kochendem Wasser und fällt das durch Sedimentiren geklärte Decoct mit Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist. Da der Niederschlag durch's Filter geht, so lässt man ihn gehörig absetzen und löst ihn dann in Alkohol auf. Die sauer reagirende Auflösung wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali und etwas Eiweifs abfiltrirt und abgedampft. Darnach setzen sich gallertartige, gelbbraune, durchsichtige Klümpchen ab, welche beim Auflösen in Wasser eine wachsartige Substanz hinterlassen. Wird die wässerige Lösung zur Trockne abgedampft, so bleibt das Ononid als eine dunkelgelbe, klare, spröde, gesprungene Masse zurück, welche anfangs bitter, hinterher aber anhaltend süfs schmeckt und beim Erhitzen im Platinlöffel mit starkem Aufblähen und unter Entwickelung saurer Dämpfe schmilzt, später mit stark rufsender Flamme verbrennt und eine voluminöse Kohle hinterlässt. Die wässerige Lösung des Ononids wird von Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag ist klebend, hellbraun und trocknet zu einer rothbraunen, spröden, adstringirend süfslich schmeckenden Masse ein. Essigsaures Blei, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, essigsaures Kupferoxyd und zweifach chromsaures Kali geben mit der wässerigen Lösung gleichfalls Niederschläge, Brechweinstein und Gallustinctur aber nicht. *Wp.*

Ononin ist der Name eines krystallisirbaren Bitterstoffs, welcher sich in der Hauhechelwurzel (*Radix ononidis spinosae*) findet. Rie-

gel giebt zur Darstellung desselben folgende Vorschrift: die Wurzel wird mit kochendem Alkohol extrahirt und der dunkelblaue schillernde Auszug durch Destillation und Abdampfen bis zur Consistenz eines Syrups eingeengt. Diesen behandelt man erst mit Wasser, welches eine süfs schmeckende Substanz daraus aufnimmt, und dann mit Aether, wodurch ein blau schillernder Stoff, Fett, Harz u. s. w. entfernt werden. Der Rückstand wird nun durch kalten Alkohol von 75 Proc. in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Letzteren löst man in kochendem Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt noch heifs. Beim Abdampfen und Erkalten des Filtrats erhält man einen Brei von feinen farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen erscheinen.

Das Ononin entwickelt erst nach einiger Zeit einen schwach süfslichen Geschmack. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch wie Stearinsäure. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt es zum Theil. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ononin mit dunkelrother Farbe, von concentrirter kochender Salzsäure wird es in ein krystallinisches violettes Pulver verwandelt. Salpetersäure bildet daraus beim Kochen Oxalsäure nebst einer anderen Säure und einer bittern Substanz. In Kalilauge ist das Ononin selbst beim Kochen ziemlich schwer löslich und scheint nicht merklich dadurch zersetzt zu werden. Die weingeistige Lösung giebt mit Wasser einen krystallinischen Niederschlag, von essigsaurem Blei wird sie weifs gefällt; Jodtinctur erzeugt erst nach 24 Stunden einen copiösen weifsen Niederschlag, Gallustinctur bringt nach einiger Zeit eine schwache Trübung hervor. *Wp.*

Onyx (von ὄνυξ, Nagel an Zehe oder Finger, in Betreff der ähnlichen Farbe) heifst ein rauchgrauer bis milch- und röthlichweifser, gewöhnlich gestreifter Carneol (Achat), welcher besonders von den Alten als Schmuckstein benutzt wurde. *Th. S.*

Oolith (von ὠόν, Ei, wegen seiner, aus einem Aggregate rundlicher Körner bestehenden Masse), auch Rogenstein oder Erbsenstein, hat man einen Kalkstein von der angedeuteten Beschaffenheit genannt, der sich besonders häufig in der Flötzformation findet. Die einzelnen rundlichen Körner seiner Masse bestehen oft aus concentrischen Schalen und enthalten in der Mitte einen fremden Kern. Im Erbsenstein der Karlsbader Quellen besteht dieser Kern gewöhnlich aus Granitpartikeln. *Th. S.*

Oonin s. Albumin Bd. I, S. 175.

Oosit, von Oos bei Geroldsau in Baden, ein pinitartiges Mineral, welches im Porphyr der dortigen Gegend eingewachsen vorkommt, aber noch nicht chemisch untersucht ist. *Th. S.*

Opal heifst die natürlich vorkommende amorphe wasserhaltige Kieselerde von muschligem Bruch und — mitunter fettartigem — Glasglanz, welche in ihren, durch Farbe oder Farbenspiel ausgezeichnetsten Varietäten als Schmuckstein benutzt wird. Der Opal scheint ein Gemenge verschiedener Hydrate der Kieselerde und anderer zufällig beigemengter und beigemischter Stoffe, wie Eisenoxyd, Thonerde, Talk-

erde, Alkali u. s. w. zu seyn; denn zufolge verschiedener Analysen variirt der Kieselerdegehalt zwischen ungefähr 73 und 95 Proc., und der Wassergehalt etwa zwischen 3 und 12 Proc., jener anderen zufälligen Bestandtheile nicht zu gedenken. Wenn hierbei auch eine wohl nicht selten unrichtige Bestimmung des Wassergehaltes zu berücksichtigen ist, so werden jene Differenzen dadurch doch schwerlich ausgeglichen. Der gepulverte Opal hat die Eigenschaft der künstlich dargestellten amorphen Kieselerde, sich in erhitzter Kalilauge zu lösen, was bekanntlich bei der krystallinischen Kieselerde (Quarz) nicht der Fall ist. Nach der Farbe und anderen äufseren Eigenschaften unterscheiden die Mineralogen folgende Arten des Opals: edler Opal, gewöhnlich weifs oder farblos und durch sein schönes Farbenspiel in grünen, rothen, blauen und gelben Nüançen ausgezeichnet; Feuer-Opal, ein durch Eisenoxyd hyacinthroth bis honig- und weingelb gefärbter durchsichtiger Opal, mitunter roth und grün irisirend; gemeiner Opal, von verschiedener Farbe, doch nur durchscheinend bis halbdurchsichtig und ohne Farbenspiel; Halbopal, meist nur an den Kanten durchscheinend und nicht, wie die vorigen glasglänzend, sondern nur wachsglänzend; Hyalith, gewöhnlich vollkommen durchsichtig und farblos oder emailähnlich, weder lebhaft gefärbt noch Farben spielend. Der Holzopal ist ein als Versteinerungsmittel fossilen Holzes auftretender Halbopal. Ferner werden noch folgende, theils als Concretionen, theils als Ueberzüge und Sinterbildungen vorkommende opalartige Substanzen zum Opal gerechnet: Menilith, Kacholong, Jaspopal (Eisenopal), Kieselsinter und Kieselguhr. Alle Opalarten wurden, wie es den Anschein hat, auf nassem Wege gebildet, und zwar zum Theil wohl erst in ganz neuerer Zeit. An manchen Stellen der Freiberger Erzgänge — welche von neuerer Entstehung sind als die Porphyrgänge — sieht man den ehemaligen Erzgehalt fortgeführt und den Gangraum dafür mit einer Opalmasse ausgefüllt, in welcher sich mitunter noch Spuren jenes entführten Erzes auffinden lassen. Die Löslichkeit der amorphen Kieselerde in gewöhnlichem, besonders aber in kohlensäurehaltigem und erhitztem Wasser giebt uns Aufschluss über die Bildung der Opale. Die Kieselerde derselben wurde durch die Quellwässer aus zersetzten Silicaten entnommen und unter geeigneten Umständen in mehr oder weniger reinem Zustande wieder abgesetzt.

Th. S.

Opaleisenstein, Opaljaspis, Jaspopal, ein eisenoxydreicher Halbopal. S. Opal. *Th. S.*

Opalin-Allophan. Darunter versteht man theils eine Abart des Allophan (s. d.), die auch unter dem Namen Schrötterit aufgeführt wird, theils das unter dem gebräuchlicheren Namen Kieselkupfer oder Kieselmalachit (s. d.) bekannte Mineral. *Th. S.*

Opaljaspis s. Opaleisenstein u. Opal.

Operment s. Auripigment.

Opermentküpe s. Indigküpe.

Ophit s. Serpentin.

Opiammon. Binopiammon. Opianimid. Ein Product

der Metamorphose von opiansaurem Ammoniak, 1844 von Wöhler entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{19}NO_{16}$, das ist die Zusammensetzung des Opianimids, welches, analog z. B. dem Camphimid (s d. Art. Supplem. S. 699), die Elemente enthält von saurem opiansauren Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{NH_4O \,.\, C_{20}H_9O_9 + HO \,.\, C_{20}H_9O_9}_{\text{Saures opiansaures Ammoniak.}} = C_{40}H_{23}O_{20}N$$

minus $4HO = \underbrace{C_{40}H_{19}NO_{16}}_{\text{Opianimid.}}$ oder $NH \,.\, 2\,C_{20}H_9O_8$ oder vielleicht

$$NH \,.\, C_{20}H_9O_7 + C_{20}H_9O_9.$$

Diese Verbindung entsteht leicht bei der Verdunstung von gelöstem opiansauren Ammoniak selbst in gelinder Wärme. Zur Darstellung des Opiammons wird eine Lösung von Opiansäure in Ammoniak zur Trockne verdunstet, die trockene Masse dann so lange wenig über 100° erhitzt, als sich noch der Geruch nach Ammoniak zeigt; um die letzten Spuren von löslichem Salz zu entfernen, wird sie endlich noch mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene Opiammon ist ein, vielleicht nur in Folge einer fremdartigen Beimengung, blassgelbes Pulver, welches bei 200facher Vergröfserung sich aus durchsichtigen krystallinischen Klümpchen bestehend zeigt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, aber sehr langsam; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich wieder krystallinisch ab, gemengt mit wenig Opiansäure. Für sich schmilzt es leicht, und zieht sich dann an den Gefäfswänden in die Höhe ohne zu sublimiren; stärker erhitzt, riecht es wie schmelzende Opiansäure und entwickelt einen gelben Dampf.

Mit Wasser gekocht löst das Opiammon sich langsam unter allmäliger Zersetzung auf, die Auflösung reagirt in Folge der Bildung von Opiansäure schwach sauer; wird es mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° erhitzt, so löst es sich nach und nach zu einer klaren gelben Flüssigkeit, aus der beim Erkalten Opiansäure krystallisirt, während opiansaures Ammoniak in der Lösung bleibt.

Verdünnte Säuren verändern das Opiammon selbst in der Wärme nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, die gelb gefärbte Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser, und wird milchig; wird diese Lösung dann erwärmt, so wird das Opiammon zersetzt, und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure heraus, während die Lösung Ammoniaksalz enthält.

Kaustisches Kali mit Opiammon zusammengebracht, wirkt im ersten Augenblick nicht darauf ein, bald färbt sich die Flüssigkeit jedoch gelb und enthält nun neben opiansaurem Kali das Salz einer neuen stickstoffhaltenden Säure, der Xanthopensäure (von ξανθός, gelb). Dieselbe Einwirkung wie kaustisches Kali, zeigt das kohlensaure Alkali.

Die Xanthopensäure ist von Wöhler entdeckt, aber noch nicht vollständig untersucht. Ihre Zusammensetzung ist nicht näher bekannt, sie enthält, nach Wöhler, den vierten Theil des Stickstoffs des Opiammons.

Zur Darstellung dieser Säure wird Opiammon mit kaustischem Kali gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; die siedendheifse gelbe Lösung, welche neben xanthopensaurem auch opiansaures Ammo-

niak enthält, wird mit Salzsäure versetzt, und die noch heifse Flüssigkeit sogleich von den schön gelben Flocken der Xanthopensäure abfiltrirt; aus dem Filtrat krystallisirt Opiansäure in gelben warzenförmigen Krystallgruppen, welche auch etwas Xanthopensäure in Verbindung oder nur beigemengt enthalten.

Die gefällten schön gelben Flocken der Säure bilden nach dem Trocknen ein lebhaft citronengelbes Pulver, welches bei starker Vergröfserung krystallinisch erscheint; es ist schmelzbar und löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe.

Ein anderes Imid der Opiansäure ist das

Teropiammon.

Dieses eigenthümliche Imid ist bis jetzt nur von Anderson[1]) direct aus dem Narkotin durch Salpetersäure erhalten; er nennt diese von ihm 1852 entdeckte Verbindung Teropiammon, sie enthält $C_{60}H_{29}NO_{26}$, das sind die Elemente von dreifach opiansaurem Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{NH_4O \,.\, C_{20}H_9O_9 + 2(HO \,.\, C_{20}H_9O_9)}_{\text{dreifach opiansaures Ammoniak.}} = C_{60}H_{33}NO_{30}$$

minus $4HO = C_{60}H_{29}NO_{26} = (NH + 2\,C_{20}H_9O_8) + HO \,.\, C_{20}H_9O_9$ d. i. eine Verbindung von Opianimid mit Opiansäurehydrat.

Zur Darstellung des Teropiammons mischt Anderson 35 Thle. Salpetersäure von 1,400 specif. Gewicht mit 100 Thln. Wasser, setzt hierzu 14 Thle. Narkotin und erwärmt die Mischung im Wasserbade gleichförmig auf 49°. Das Narkotin schmilzt zuerst zu einer gelblichen Masse, und löst sich beim Umschütteln nach und nach ohne Entwickelung von salpetriger Säure oder Kohlensäure auf. Wenn fast alles Narkotin sich gelöst hat, bildet sich ein weifslicher Niederschlag von Teropiammon, dessen Menge sehr veränderlich, aber immer im Vergleich zur angewendeten Menge von Narkotin gering ist, im günstigen Fall erscheint die Flüssigkeit erfüllt mit voluminösen krystallinischen Flocken. Die Menge des sich bildenden Teropiammons scheint von der Schnelligkeit, mit der die Oxydation stattfindet, abzuhängen. Wenn sich die Masse des Niederschlags nicht mehr vermehrt, so wird er durch Asbest abfiltrirt und in einer grofsen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Teropiammon in kleinen farblosen Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol, und auch schwer in Aether löslich. Salzsäure wirkt nicht verändernd auf das Teropiammon, Salpetersäure zersetzt es; concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte, die gelb gefärbte Lösung wird beim Erhitzen schön carmoisinroth. Ammoniak zersetzt es nicht; beim Kochen mit Kali entwickelt es Ammoniak, und es bildet sich opiansaures Kali. *Fe.*

Opian syn. mit Narcotin.

Opianin[2]). Eine organische, aus dem ägyptischen Opium er-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 187.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVII, S. 207 und LXXXII, S. 319. — Journ. f. prakt. Chem. LIII, S. 431.

haltene Base, zuerst von Hinterberger 1851 untersucht, und wegen der äufseren Aehnlichkeit mit Narkotin (früher Opian) als Opianin bezeichnet.

Seine Zusammensetzung ist $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$.

Apotheker Kugeler in Wien erhielt Opianin aus ägyptischem Opium, indem er dieses, zur Darstellung von Morphium, mit Wasser auszog, den wässerigen Auszug mit Ammoniak fällte, den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol etwas auswusch, ihn darauf in kochendem Alkohol löste, und die Lösung durch Thierkohle entfärbte. Beim Erkalten scheiden sich Morphinkrystalle aus, gemengt mit Opianin, welches durchaus das Ansehen des Narkotins hat; durch Umkrystallisiren erhält man das Opianin rein.

Diese Base krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in farblosen durchsichtigen, diamantglänzenden Krystallen, welche dem orthotypen System angehören (nach Schabus); aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, stellt sie ein weifses zartes Pulver dar. Das Opianin ist geruchlos, es ist unlöslich in Wasser; es löst sich nur wenig in kochendem Weingeist, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab; die alkoholische Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter, und reagirt alkalisch; bei Zusatz von fixen oder flüchtigen Alkalien scheidet sich die Base daraus ab. Das Opianin verändert sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°. Es löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure verändert es nicht; mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure giebt damit eine blutrothe Lösung, die beim Stehen lichtgelb wird.

Nach Versuchen von Hinterberger an Katzen zeigt das Opianin die gleichen narkotischen Wirkungen und in ähnlichem Grade auf den thierischen Organismns wie das Morphin.

Das Opianin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, aus deren Lösungen es durch fixe und flüchtige Basen in weifsen Flocken gefällt wird. Das salzsaure Opianin verbindet sich mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid zu krystallinischen Doppelverbindungen.

Das salzsaure Opianinin-Platinchlorid zersetzt sich bei Ueberschuss von Platinchlorid leicht.

Das salzsaure Opianin-Quecksilberchlorid: $C_{66}H_{36}N_2O_{21}.HCl + HgCl$, wird als voluminöser weifser Niederschlag erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung von salzsaurem Opianin in Wasser gelöstes Quecksilberchlorid hinzufügt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet, und in einem Gemenge von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salzsäure gelöst; diese Lösung giebt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser jedes Mal eine Trübung, welche anfangs beim Umschütteln wieder vollständig verschwindet; sobald die Flüssigkeit hierbei nicht mehr ganz klar wird, wird sie schwach erwärmt, und die dadurch wieder klar gewordene Flüssigkeit bleibt dann 24 Stunden ruhig stehen; es scheidet sich so die Doppelverbindung in concentrisch vereinigten Krystallnadeln wieder ab, deren Menge bei längerem Stehen noch zunimmt. Das Salz ist in Wasser und Alkokol schwer löslich.

Fe.

Opiansäure. Eine schwache Säure, welche durch Oxydationsprocesse aus Narkotin (früher als Opian bezeichnet) erhalten wird; 1842 von Liebig und Wöhler entdeckt, später von Wöhler weiter untersucht. Wöhler gab der Säure die Formel: $HO.C_{20}H_8O_9$, welche

auch von Blyth gefunden wurde, Berzelius und später Laurent nahmen in der Säure 1 Aeq. Wasserstoff mehr an, was selbst mit Wöhler's Analysen besser stimmte, sowie besonders die Zerlegung des Narkotins in Cotarnin und Opiansäure besser erklärt; diese Säure ist dann $HO.C_{20}H_9O_9$; 1 Aeq. Narkotin ($C_{46}H_{25}NO_{14}$) zerfällt demnach unter Aufnahme von 4 O in Cotarnin ($C_{26}H_{13}NO_6$) und Opiansäure ($HO.C_{20}H_9O_9$) und 2 HO. Die zuerst von Berzelius aufgestellte Formel ist endlich auch durch die neuesten Untersuchungen von Anderson[1]) bestätigt. Freilich ist hierbei immer nicht das oft gleichzeitige Auftreten von Kohlensäure erklärt, welches wahrscheinlich jedoch erst durch eine secundäre Zersetzung erfolgt. Zwei Aequivalente Wasser der Opiansäure selbst lassen sich durch schweflige Säure (in der opianschwefligen Säuren, s. d. Art.) oder durch Schwefelwasserstoff (in der Sulfopiansäure, s. Verwandlungen der Opiansäure) ersetzen. Nach Wöhler enthält die Opiansäure daher das Radical $C_{20}H_7O_7$, welches in der wasserfreien Opiansäure mit 2 HO, in der opianschwefligen Säure mit $2SO_2$, in die Sulfopiansäure mit 2 HS verbunden ist.

Zur Darstellung von Opiansäure wird Narkotin in einem bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure gelöst, mit fein geriebenem Braunstein versetzt und damit zum Sieden erhitzt; es zeigt sich sogleich eine Einwirkung, die Flüssigkeit färbt sich, und Kohlensäure wird in geringer Menge entwickelt. Es wird mit dem Kochen fortgefahren, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, und zuletzt wird die siedende Lösung, welche noch Säure und Braunstein im Ueberschuss enthalten muss, abfiltrirt; sie erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von unreiner Opiansäure. Dieser wird auf ein Filter gebracht, ausgedrückt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann gereinigt, entweder durch Auflösen in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, oder durch Lösen in unterchlorigsaurem Natron, welche Lösung nach und nach mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird; die so erhaltenen Opiansäurekrystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (Liebig und Wöhler).

Wird Narkotin in Salzsäure gelöst, mit mehr als doppelt so viel Platinchlorid versetzt, als zum Fällen der Base nothwendig ist, und die Mischung zuletzt bis zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Masse zuerst orange, dann bald dunkelroth, und das dunkel gewordene Platinsalz schmilzt. Wird die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann filtrirt, so krystallisirt aus dem Filtrat beim Erkalten unreine Opiansäure, von der auch noch beim weiteren Abdampfen der Mutterlauge erhalten wird; durch Umkrystallisiren wird die Säure rein erhalten (Blyth). Durch längeres Sieden von Narkotin mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd geht es, nach Marchand, auch in Opiansäure über (vergl. Bd. V, S. 501). Auch durch Einwirkung von heifser verdünnter Salpetersäure auf Narkotin bildet sich neben Cotarnin, Hemipinsäure und Opianyl häufig Opiansäure (Anderson) (vergl. den Art. Opianyl).

Die Opiansäure krystallisirt in farblosen, feinen schmalen und dünnen Prismen, welche häufig zu voluminösen concentrisch-strahligen Massen vereinigt sind; sie schmeckt etwas bitter und reagirt schwach sauer; sie löst sich wenig in kaltem, aber leicht in heifsem Wasser, so zwar

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. LXXXVI, S. 193.

dass eine siedend gesättigte Lösung beim Erkalten fast erstarrt; sie ist auch in Alkohol und Aether löslich. Die Säure schmilzt bei + 140°; in einer Retorte erhitzt, zieht sie sich an den Wänden des heifsen Gefäfses in die Höhe und destillirt so über, ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft stark erhitzt, verbreitet die Säure Dämpfe von gewürzhaftem vanilleähnlichen Geruch, ähnlich wie Narkotin sie giebt; der Dampf ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme.

Verwandlungen der Opiansäure. 1) Durch Wärme. Die Opiansäure erleidet beim Schmelzen, ohne an Gewicht zu verlieren, eine eigenthümliche Veränderung; die geschmolzene Masse bleibt noch stundenlang nach dem Erkalten durchsichtig und weich wie Terpentin; nur allmälig erhärtet sie von der Oberfläche aus, und wird von der Oberfläche anfangend milchweifs, ohne dass sich hierbei eine krystallinische Textur wahrnehmen lässt. Die geschmolzene Opiansäure hat genau die Zusammensetzung der krystallisirten, sie ist aber unlöslich in Wasser und Alkohol und selbst in verdünnten Alkalien; in kaustischer Kalilauge löst sie sich beim Sieden allmälig auf. Wird die geschmolzene Opiansäure mit Wasser übergossen, so wird sie milchweifs, und beim Erhitzen damit verwandelt sie sich in eine weifse erdige Masse, während sich nur ein kleiner Theil der Substanz löst, der sich beim Erkalten in Form von Flocken abscheidet; diese Flocken zeigen bei 200facher Vergröfserung Krystalle von zweierlei Form, vierseitige Prismen und palmenzweigartig vereinigte Nadeln. Danach lässt sich annehmen, dass die geschmolzene Opiansäure nicht isomer mit dem Opiansäurehydrat ist, sondern wahrscheinlich zweierlei Körper enthält, welche zusammengenommen die Zusammensetzung der Opiansäure haben.

2) Durch Chlor. Wird Opiansäure in einem Strom von Chlorgas geschmolzen, so entstehen Dämpfe von Salzsäure und Wasser; es bildet sich eine amorphe gelbrothe Masse, welche sich mit gelbrother Farbe in Alkohol löst; beim Erkalten scheidet sie sich gröfstentheils wieder ab; die rückständige Lösung wird durch Wasser gefällt, und beim Erhitzen bildet die abgeschiedene Masse ein braunes Harz, welches bei höherer Temperatur schmilzt unter Verbreitung eines Geruchs nach Myrrhe, und beim stärkern Erhitzen an der Luft brennt unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen.

3) Durch schweflige Säure. Wird Opiansäure in der Wärme in wässeriger schwefliger Säure gelöst, so scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr ab; beim Verdampfen der Lösung bleibt dann ein neuer Körper, die opianschweflige Säure, krystallinisch zurück; dieser Körper ist Opiansäure, in welchen 2 Aeq. Wasser ersetzt sind durch 2 Aeq. schweflige Säure (s. den Art. Opianschweflige Säure).

4) Durch Schwefelwasserstoffgas. In der Kälte wirkt Schwefelwasserstoffgas auf Opiansäure nicht ein; leitet man das Gas in eine siedende Lösung derselben, so ist auch keine Einwirkung bemerkbar; lässt man es auf eine bis zu 70° erwärmte Lösung einwirken, so trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein Körper vom Ansehen des präcipitirten Schwefels ab; dieser Körper ist die Sulfopiansäure, eine Verbindung, in welcher 2 Aeq. Wasser der Opiansäure durch 2 Aeq. Schwefelwasserstoff ersetzt sind, oder wenn man will, 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel. Die Zusammensetzung dieser von Wöhler entdeckten Verbindung ist: $HO.C_{20}H_7O_7 + 2HS$ oder $\square O.C_{20}H_9O_7S_2$.

Zur vollständigen Umwandlung der Opiansäure in Sulfopiansäure

muss das Schwefelwasserstoffgas mehrere Tage lang auf die 70° warme Lösung einwirken. Um die neue Säure krystallinisch zu erhalten, darf die Flüssigkeit nicht so weit erhitzt seyn, dass sie schmelzen könnte; der pulvrige Niederschlag wird dann in warmem Alkohol gelöst, beim langsamen Verdunsten bleibt die Säure in feinen gelben Prismen zurück; diese schmelzen unter 100°, bei der Temperatur des siedenden Wassers werden sie vollständig flüssig, und bilden ein klares blassgelbes Oel, welches nach dem Erkalten zu einer amorphen, schwefelgelben, durchsichtigen Masse erstarrt. Diese entsteht auch beim Kochen der Sulfopiansäure mit Wasser nach dem Erkalten; sie löst sich in Alkohol und bleibt selbst beim freiwilligen Verdunsten desselben wieder amorph zurück. Die Sulfopiansäure erleidet beim Schmelzen also eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Ueber 100° zersetzt sich die Säure, es bildet sich ein starker schwefelgelber Rauch, der sich beim Abkühlen zu feinen gelben Nadeln condensirt, welche sich in Wasser nicht lösen, in Alkohol aber löslich sind. Stark erhitzt lässt sich die Sulfopiansäure entzünden, und brennt unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Die Alkalien lösen die amorphe Sulfopiansäure, aus der gelb gefärbten Lösung scheiden Säuren sie ab, indem die Masse das Ansehen einer gelben Emulsion erhält, wobei sich aber kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Beim längeren Stehen einer Lösung von Sulfopiansäure in überschüssigem Alkali bildet sich alkalisches Metallsulfuret; daher ist es bis jetzt nicht gelungen, die Salze der Säure rein zu erhalten.

Die Lösung von Sulfopiansäure in Ammoniak wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt; der voluminöse braungelbe Niederschlag wird in der Flüssigkeit bald braunschwarz; beim Sieden damit bildet sich sogleich schwarzes Schwefelblei. — Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Sulfopiansäure ein bräunlich gelber Niederschlag aus, der sich in der Flüssigkeit bald in braunschwarzes Schwefelsilber verwandelt; rasch abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, lässt er sich auf Papier schon schmelzen, wobei er sein Gewicht nicht ändert, und beim Verbrennen hinterlässt er Schwefelsilber.

Wird die Sulfopiansäure mit Einfach-Schwefelammonium versetzt, und damit gekocht, um den Ueberschuss der Base zu verjagen, so bilden sich auf Zusatz von Blei- oder Silbersalz wieder die oben beschriebenen Niederschläge, welche Sauerstoffsalze sind; darin liegt ein Beweis dafür, dass die Sulfopiansäure nicht das Sulfid eines organischen Radicals ist.

Das Verhalten der krystallinischen Sulfopiansäure gegen Basen ist noch nicht untersucht.

5) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. Wird Opiansäure bis zur Sättigung in siedendem Wasser gelöst, mit Bleihyperoxyd vermischt und dann tropfenweise Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich durch Oxydation der Opiansäure die Hemipinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 849), welche von Wöhler entdeckt und in der angegebenen Weise dargestellt wird, von Anderson [1]) in neuester Zeit aber auch als Oxydationsproduct des Narkotins durch Salpetersäure erhalten worden ist; aus dessen Untersuchungen dem früher (Bd. III, S. 849.) Mitgetheilten noch Folgendes zuzufügen ist.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 194.

Die Hemipinsäure bleibt in der Mutterlauge von Oxydation des Narkotins mit Salpetersäure, nachdem Teropammonium, Cotarnin, Opianyl und Opiansäure abgeschieden; durch Fällen der Mutterlauge mit essigsaurem Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags von hemipinsaurem Bleioxyd und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoffgas wird die Säure rein erhalten; sie ist nach Anderson zweibasisch, daher $2HO . C_{20}H_8O_{10}$, wodurch ihre Beziehungen zu Opianyl ($C_{20}H_{10}O_8$) und Opiansäure ($HO . C_{20}H_9O_9$) einfacher werden. Die Säure bildet saure oder einbasische, und neutrale oder zweibasische Salze.

Saures hemipinsaures Aethyloxyd (Aetherhemipinsäure): $C_4H_5O, HO . C_{20}H_8O_{10}$. Diese Verbindung bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten voluminösen Nadeln, reagirt stark sauer, schmilzt bei 132°,2, in kaltem Wasser ist sie wenig löslich, etwas mehr in siedendem; mit wenig Wasser gekocht, wird sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen voluminösen braunen Niederschlag, sie fällt aber nicht die Blei- und Silbersalze. Kali löst die Aetherhemipinsäure leicht auf und zersetzt sie beim Kochen.

Hemipinsaures Kali, saures: $KO, HO . C_{20}H_8O_{10} + 5HO$ Es krystallisirt in dicken sechsseitigen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Bei 100° gehen die 5 Aeq. Krystallwasser fort.

Das neutrale hemipinsaure Kali ist sehr leicht löslich in Wasser, und schwierig krystallisirbar.

Hemipinsaures Silberoxyd: $2AgO . C_{20}H_8O_{10}$. Ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Fe.*

Opiansaure Salze. Nur einige opiansaure Salze sind von Wöhler dargestellt und untersucht. Die siedend gesättigte wässerige Lösung der Opiansäure zersetzt die kohlensauren Salze von Baryt, Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd, und bildet mit diesen Basen lösliche und krystallisirbare Salze.

Opiansaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{20}H_9O_9$. Diese Verbindung bildet sich, wenn eine warme alkoholische Lösung von Opiansäure mit schwefligsaurem Gas gesättigt wird. Beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt der Aether in weifsen, zu Bündeln und kugelförmigen Massen vereinigten Prismen. Beim Behandeln der weingeistigen Lösung von Opiansäure mit Salzsäuregas, bildet sich, nach Wöhler, kein Aether, und beim Verdunsten bleibt unverändert Opiansäure zurück; Anderson erhielt ein Mal mit der alkoholischen Lösung von opiansaurem Kali auf Zusatz von Salzsäure diesen Aether [1]).

Das opiansaure Aethyloxyd ist geruchlos und von schwach bitterlichem Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf; beim Erhitzen schmilzt es leicht (bei 92° nach Anderson), und erstarrt beim Erkalten, wobei es sich sehr stark zusammenzieht, zu einer weifsen, strahligen, wawellitartigen Masse; stark über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bleibt der Aether längere Zeit weich und amorph und erstarrt erst später. Zwischen zwei Uhrgläser erhitzt, sublimirt sich die Verbindung; beim Erhitzen in einer Retorte, zieht

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 193.

sich die Masse an den Glaswänden in die Höhe. Der Aether verträgt eine hohe Temperatur, ehe er sich zersetzt, der Dampf lässt sich entzünden.

Wird opiansaures Aethyloxyd mit Wasser auf 100° erhitzt, so schmilzt es zu einem klaren schweren Oel; beim fortgesetzten Sieden wird es zerlegt in Opiansäure und Alkohol; dieselbe Zersetzung geht leichter bei Einwirkung concentrirter Kalilösung vor sich.

Opiansaures Ammoniak. Dieses Salz ist schwierig rein zu erhalten, indem es sich leicht zersetzt; ist nur ein Mal von Wöhler rein und in grofsen tafelförmigen Krystallen erhalten, indem er eine gesättigte Lösung von Opiansäure in Ammoniak mit Alkohol versetzte und der freiwilligen Verdunstung überliefs.

Die Opiansäure absorbirt Ammoniakgas unter Erhitzung; in flüssigem Ammoniak zerfliefst sie augenblicklich; die Lösung giebt selbst nach dem freiwilligen Verdunsten kein krystallisirtes Salz, sondern es bleibt eine durchsichtige amorphe Masse, welche mit Wasser übergossen, milchweifs wird und sich nur theilweise löst, indem ein weifser Körper zurückbleibt, das Opiammon (s. d. Art.).

Opiansaurer Baryt. Der opiansaure Baryt krystallisirt aus der wässerigen Lösung in strahlig vereinigten Prismen, er enthält 2 Aeq. oder 6 Proc. Krystallwasser, und verwittert in der Wärme.

Opiansaures Bleioxyd. Es krystallisirt in glänzenden und durchsichtigen Krystallen, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und auch in Alkohol; das gewöhnliche Salz enthält 5,45 Proc. oder 2 Aeq. Krystallwasser; aus warmen Lösungen krystallisirt es oft wasserfrei. Das wasserhaltende Salz giebt erst bei 130° einen Theil des Krystallwassers ab; bei 150° schmilzt es; bei 180° fängt es an sich zu zersetzen.

Opiansaures Silberoxyd: $AgO . C_{20} H_9 O_9 + HO$. Dieses Salz bildet kurze durchsichtige Prismen, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben, wie es scheint in Folge der Einwirkung des Lichts, bei fortgesetzter Einwirkung färbt es sich jedoch nicht dunkler. Das Salz enthält Krystallwasser, welches nahe bei 100° fortgeht, wobei es undurchsichtig wird; bei 200° schmilzt es und bildet, indem es sich zersetzt, eine dunkelgrüne, metallglänzende Flüssigkeit, welche später eine dunkelrothe Metallfarbe annimmt, und endlich metallisches Silber zurücklässt. *Fe.*

Opianschweflige Säure. Ein Zersetzungsproduct der Opiansäure durch Einwirkung von schwefliger Säure, 1844 von Wöhler entdeckt. — Die Säure enthält die Elemente von Opiansäure, in welcher statt $2HO$ 2 Aeq. schwefliger Säure enthalten sind. $HO . C_{20} H_9 O_9$ ist Opiansäure; $HO . C_{20} H_7 O_7 + 2 S O_2$ ist opianschweflige Säure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Opiansäure in wässeriger, schwefliger Säure durch Sieden gelöst; beim Erkalten scheidet sich nur dann Opiansäure ab, wenn ein Ueberschuss derselben angewandt war, oder wenn die Flüssigkeit nicht lange genug erhitzt wurde. Die Lösung schmeckt eigenthümlich bitter mit einem süfslichen Nachgeschmack; bei gelinder Wärme verdunstet, scheidet sich opianschweflige Säure als eine fein krystallinische, geruchlose Masse ab, welche nur bei anhängender Schwefelsäure etwas feucht erscheint. Mit Was-

ser übergossen, werden die Krystalle zum Theil zerlegt; die Lösung enthält freie schweflige Säure, wie der Geruch zeigt, und etwas unveränderte opianschweflige Säure; und der milchweifse Rückstand ist Opiansäure.

Wird in eine Auflösung von opianschwefligsaurem Salz Chlorgas geleitet, so fängt erst nach längerer Einwirkung die Bildung von schwefelsaurem Salz an, und die Umwandlung erfolgt immer nur unvollständig. Wenn man die an Basen gebundenen Säuren mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich kein schwefelsaures Salz, vielleicht weil eine gepaarte Schwefelsäure entsteht, die noch nicht weiter untersucht ist. Erst beim Schmelzen mit salpetersauren Alkalien wird die schweflige Säure der Verbindung vollständig zu Schwefelsäure oxydirt.

Opianschwefligsaure Salze werden leicht direct erhalten, wenn die frisch bereitete, noch überschüssige schweflige Säure enthaltende, opianschweflige Säure mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt wird; diese Salze lösen sich in der Flüssigkeit unter Aufbrausen, und es bilden sich krystallisirbare opianschwefligsaure Salze.

Opianschwefligsaurer Baryt: $BaO . C_{20}H_7O_7 . 2SO_2 + 3HO$. Das Salz krystallisirt in farblosen rhomboëdrischen Tafeln, es löst sich langsam in Wasser; erst bei 140° verliert es alles Krystallwasser, es wird dadurch milchweifs und fängt an sich zu zersetzen.

Opianschwefligsaures Bleioxyd: $PbO . C_{20}H_7O_7 . 2SO_2 + 6HO$. Es bildet farblose, stark glänzende, vierseitige Prismen mit zwei breiten Seitenflächen und zweiflächiger Zuspitzung, so dass die Krystalle sechsseitige Tafeln sind. Es ist luftbeständig; bei 100° wird es milchweifs ohne zu zerfallen und färbt sich dann am Licht gelb; bei 130° verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers; erst bei 170° wird es wasserfrei, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen, wie die gelbe Farbe und der Geruch zeigen; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung von schwefliger Säure. *Fe.*

Opianyl nennt Anderson[1]) ein von ihm 1853 entdecktes Zersetzungsproduct des Narkotins bei Einwirkung von Salpetersäure. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_8$ und kann daher als ein niedrigeres Oxyd der Opiansäure ($C_{20}H_{10}O_{10}$) angenommen werden, oder als das Radical derselben, welches durch Aufnahme von 2O in Opiansäurehydrat übergeht.

Das Opianyl bildet sich nicht immer bei Einwirkung von Salpetersäure auf Narkotin, es scheint, dass es besonders bei langsam vor sich gehender Oxydation entsteht; die genaueren Umstände, unter welchen es entsteht, sind aber so wenig erforscht, dass seine Darstellung nicht immer gelingt.

Wird das Gemenge von 35 Thln. Salpetersäure, von 1,400 specif. Gewicht, mit 100 Thln. Wasser verdünnt, mit 14 Thln. Narkotin zusammengebracht und bei einer Temperatur von 49° erhalten, so scheidet sich bald Teropiammon (s. den Art. bei Opiammon) ab; nachdem dessen Bildung aufgehört hat, wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Kali übersättigt, wobei sich Cotarnin als ein krystallinisches Pulver absetzt; das alkalische Filtrat wird nun etwas eingedampft, worauf salpetersaures Kali auskrystallisirt; die Mutterlauge wird mit Alkohol be-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXXXVI, S. 189.

handelt, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure übersättigt, wobei sich dann Opianyl mit Opiansäure und Hemipinsäure abscheidet. Dieser Niederschlag wird nun mit einer grofsen Menge Wasser zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen dieser Lösung krystallisirt zuerst das Opianyl heraus, und nur wenn zu wenig Wasser vorhanden ist, krystallisirt die Opiansäure gleichzeitig.

Das Opianyl krystallisirt in langen farblosen Nadeln, es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heifsem Wasser etwas löslicher. Es löst sich in Alkohol und in Aether. Für sich schmilzt es bei 100° und erstarrt bei 104,5°. Es löst sich schon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, die farblose Lösung wird beim Erwärmen schön roth. Kochende Salpetersäure zersetzt das Opianyl; Schwefelwasserstoffgas zeigt keine Einwirkung darauf; es löst sich in wässerigem Kali oder Ammoniak, aber nicht mehr als in reinem Wasser; mit Metalloxyden verbindet es sich nicht.

Wird Opianyl mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist, gekocht, so schmilzt es unter der Flüssigkeit zusammen, möglicherweise indem sich hier ein Hydrat bildet. Ein solches Opianylhydrat, $C_{20}H_{11}O_9$ oder $C_{20}H_{10}O_8 . \dot{H}O$, erhielt Anderson einmal direct aus Narkotin, ohne es indess wieder erzeugen zu können; es zeigte die meisten Eigenschaften wie Opianyl, hatte aber eine abweichende Zusammensetzung und schmolz schon bei 96°. Bei 100° nahm es nicht an Gewicht ab. *Fe.*

Opianylwasserstoff. Das Narkotin zerfällt bei der Oxydation in Cotarnin und Opiansäure, Opianyl oder Hemipinsäure. Zieht man von der Zusammensetzung des Narkotins ($C_{46}H_{25}\dot{N}O_{14}$) die Elemente des Cotarnins ($C_{26}H_{13}\dot{N}O_6$) ab, so bleibt als Rest $C_{20}H_{12}O_8$. Es ist offenbar, dass dieser Körper durch Entziehung von Wasserstoff sich zuerst in Opianyl ($C_{20}H_{10}O_8$), dann unter Aufnahme von Sauerstoff in Opiansäure ($C_{20}H_{10}O_{10}$), und durch weitere Oxydation in Hemipinsäure ($C_{20}H_{10}O_{12}$) umwandelt. Diesen im Narkotin mit Cotarnin vereinigten Körper $C_{20}H_{12}O_8$ kann man auch als eine Wasserstoffverbindung des Opianyls ($C_{20}H_{10}O_8$) betrachten; und deshalb bezeichnet Anderson ihn als Opianylwasserstoff; er konnte ihn aber nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Opianyl darstellen, noch durch Gährung aus dem Narcotin abscheiden. *Fe.*

Opium. Dieses sehr schätzbare und schon lange in Gebrauch gewesene Arzneimittel ist der eingetrocknete Milchsaft aus den unreifen Samenkapseln des Schlafmohns (*Papaver somniferum*), einer sehr verbreiteten Pflanze, welche eigens zum Zweck der Opiumgewinnung cultivirt wird. Man hat zwar mit der Bereitung von Opium auch in den meisten Ländern von Europa, in Schweden, England, Frankreich, Deutschland, Italien und Griechenland Versuche gemacht, allein wenn auch hier und da, vielleicht durch besondere Sorgfalt im Anbau der Pflanze und in Behandlung des daraus erhaltenen Milchsaftes ein gutes Resultat erzielt wurde, so scheint doch im Ganzen dazu ein wärmeres Klima erforderlich zu seyn. Es sind gewisse Länderstriche in Kleinasien, in Aegypten und Indien, wo die Gewinnung des Opiums im Grofsen und mit Vortheil betrieben wird. Vielleicht wird auch Algier mit der Zeit ein gutes Opium in gröfserer Menge liefern. Von der Mohnpflanze

existiren übrigens mehrere Varietäten: mit weifsen, schwarzen und blauen Samen, mit runden und länglichen Samenkapseln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der blausamige und der mit birnförmigen Kapseln zur Opiumgewinnung am besten ist.

Das Verfahren bei der Bereitung des Opiums ist folgendes: bald nach dem Abfallen der Blumenblätter, wenn die Samenkapsel noch grün ist, macht man mit einem aus drei parallel laufenden Klingen bestehenden Messer oder mit einem anderen passenden Instrumente horizontale Einschnitte in dieselbe, mit der Vorsicht, dass nur die Oberhaut verletzt wird. Tiefere Einschnitte würden das Absterben der Kapsel und den Verlust des Samens zur Folge haben, welchen man im folgenden Jahre theils zur Aussaat, theils zur Gewinnung des Oels benutzt. Den nach Verletzung der Kapsel hervordringenden weifsen Saft lässt man über Nacht austrocknen und kratzt ihn am folgenden Morgen, wo er schon einige Consistenz erhalten und sich gebräunt hat, mit einem stumpfen Messer ab, wobei absichtlich oder unabsichtlich ein Theil der Epidermis mit abgeschabt wird, knetet die Masse unter Zusatz von Wasser oder, wie Texier angiebt, mit Speichel und bildet daraus rundliche Kuchen oder Brode, die man weiter eintrocknen lässt. Nach Belon unterbleibt in mehreren Gegenden Kleinasiens das Kneten, weshalb man nachher in den trockenen Kuchen noch einzelne Tropfen oder Thränen erkennen kann. Um das Zusammenkleben der noch nicht völlig trockenen Brode zu verhindern, umgiebt man sie einzeln mit den Stängel- und Blumen-Blättern des Mohns oder einer Ampferart, sowie auch mit den Samen der letzteren und bringt sie alsdann in den Handel.

Es kommen mehrere Sorten von Opium im Handel vor.

a) Türkisches Opium. Es wird im Innern von Kleinasien, etwa zehn Tagereisen weit von Smyrna bereitet und ist ein Monopol der tückischen Regierung, an welche es entweder in Smyrna oder in Constantinopel abgeliefert werden muss, weshalb auch die Benennungen »Smyrnaisches und Constantinopolitanisches Opium« vorkommen. Was sich bei der Ablieferung nicht als gut erweist, wird ausgeschossen und anderweitig abgesetzt. Das türkische Opium ist gewöhnlich in Rumexsamen, zuweilen auch in Blätter eingehüllt und bildet rundliche Brode von verschiedenem Gewicht, von einigen Unzen bis zu mehreren Pfunden. Es hat anfangs besonders im Innern noch Pillenconsistenz und trocknet allmälig so weit ein, dass es mit dem Hammer in Stücken geschlagen werden kann, die indess immer noch eine gewisse Zähigkeit haben. Die Farbe desselben ist im Innern gleichförmig gelbbraun, beim Trocknen allmälig dunkler werdend. Der Bruch ist mattglänzend und glatt. Beim Zerreiben giebt das türkische Opium ein gelbbraunes Pulver, welches an der Luft etwas dunkler wird. Der Geschmack ist bitter, der Geruch, besonders der noch weichen Stücke, eigenthümlich narkotisch. Mit Wasser giebt das türkische Opium eine klare, braune, sauer reagirende Auflösung und hinterlässt dabei eine schmutzig graubraune Masse, die wie coagulirt aussieht. Ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug trübt sich auf Zusatz von mehr Wasser und scheidet eine harzähnliche Substanz ab. Alkohol löst vom türkischen Opium noch mehr auf als Wasser. Die wässerige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien sowie von Gallusinfusion gefällt; so auch von Chlorcalcium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei. Im sehr verdünnten Zustande färbt sie sich mit Eisenchlorid roth.

b) Aegyptisches Opium. Diese Sorte soll in Constantinopel häufig aus Smyrnaer Opium umgearbeitet und dabei nicht selten mit Gummi versetzt werden. Es bildet gleichfalls rundliche, mehr oder weniger plattgedrückte Kuchen von 2 — 12 Unzen, die aber nie mit Rumexsamen, sondern mit Blättern bekleidet sind, an denen oft noch die Mittelrippe erkennbar ist und durch welche die Opiummasse hindurchschimmert. Diese hat die Farbe der Leberaloe und ist gleichmäfsig trocken, so dass man sie leicht zerschlagen kann. Der Bruch ist muschlig, wachsglänzend, der Geschmack wie beim Smyrnaer Opium, der Geruch aber schwächer. Mit Wasser giebt es eine wenig gefärbte Auflösnng, die sich gegen Reagentien ebenso verhält, wie die des türkischen Opiums.

c) Persisches Opium. Dieses Opium kommt, dem Lakritzen ähnlich, in cylindrischen Stangen vor, welche etwa eine Unze wiegen und mit Papier umwickelt sind. Es ist leberfarbig, von gleichmäfsiger Consistenz und riecht unangenehm muffig narkotisch. An der Luft wird es weich.

Diese Sorte ist selten im Handel und scheint auch keinen besonderen Werth zu haben.

d) Ostindisches Opium, bengalisches oder Opium von Malwa. Diese Sorte ist bislang wenig nach Europa gekommen, weil sie von Ostindien gröfstentheils nach China geht, wo sie von den Opiophagen und Opiumrauchern in ungeheuren Quantitäten consumirt wird. Das ostindische Opium wird in Bengalen, Bahar und Benares bereitet, zum Theil unter Beaufsichtigung der Regierung, und scheint von sehr verschiedener Beschaffenheit zu seyn. Die meisten Proben desselben stimmen darin überein, dass sie sehr dunkel gefärbt, oft sehr hart sind. Form und Gröfse der Brode ist variabel, ebenso die Umhüllung, die bald aus mehr oder weniger dichten Schichten von Blättern besteht, bald ganz fehlt. Auch der Geruch ist abweichend, er erinnert an Rauch, weshalb man vermuthen darf, dass das Opium zum Theil über Feuer getrocknet wird. Merck hat ein indisches Opium verarbeitet, welches sich in Wasser fast ohne Rückstand auflöste und in Glimmerblättchen gehüllt war.

Das Opium ist sehr der Verfälschung unterworfen. Man bereitet nämlich aus der ganzen Mohnpflanze durch Auspressen und Eintrocknen des Saftes ein Extract, welches dem echten Opium beigemischt, wo nicht ganz und gar dafür ausgegeben wird. Oder man bringt Opium zum Verkauf, welches durch Ausziehen mit Wasser den gröfsten Theil der wirksamen Stoffe eingebüfst hat, oder endlich kommen auch allerhand fremdartige Zusätze vor, als Thon, Gummi, Stärke, Reismehl, verschiedene fette Oele u. s. w. Bei einem so wichtigen Arzneimittel ist daher eine Prüfung, nicht nur der äufseren Beschaffenheit nach, sondern auch auf die Bestandtheile unerlässlich. Wie eine solche anzustellen, wird weiter unten folgen.

Das Opium ist für den Chemiker eine wahre Fundgrube interessanter Entdeckungen gewesen. Fast bei jeder veränderten Methode der Untersuchung hat man neue, chemisch wohl charakterisirte Stoffe entdeckt und selbst jetzt sind die Acten hierüber noch nicht geschlossen. Die bislang dargestellten und aufgefundenen Körper sind folgende:

Namen der Substanz:		Namen des Entdeckers:	
Narkotin (Opian)	Alkaloid.	Derosne	1804.
Morphin	desgl.	Sertürner	1804.
Codein (Papaverin)	desgl.	Robiquet	1833.
Pseudomorphin	desgl.	Pellétier	1835.
Thebain (Paramorphin)	desgl.	Pellétier und Couërbe	1835.
Papaverin	desgl.	Merck	1840.
Opianin	desgl.	Hinterberger	1851.
Narcein	indifferent.	Pellétier	1833.
Mekonin	desgl.	Dublanc.	1836.
Porphyroxin	desgl.	Merck	1837.
Mekonsäure	desgl.	Sertürner	1804.
Opiumsäure (ölige Säure)		Pellétier	1833.
Braune Säure		Pellétier	1833.
Harz			
Cerain			
Eiweifs			
Kautschuk			
Gummi			
Pflanzenfaser			
Flüchtiger Riechstoff			

Von unorganischen Substanzen: Kali, Ammoniak, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Chlor.

Das Verhältniss dieser Stoffe zu einander ist wechselnd, selbst in einer und derselben Opiumsorte, wie sich aus den weiter unten angeführten Analysen ergiebt. Es mag dies, abgesehen von den absichtlichen Verfälschungen, von verschiedenen Umständen herrühren: von der ungleichen Bereitungsart, von der Anwendung verschiedener Spielarten der Mohnpflanze, von dem Einflusse, welchen der Boden und das Klima auf dieselbe üben, so wie von dem Grade der Entwickelung, zu welchem sie gediehen ist. Dieser letztere Umstand scheint von besonderer Wichtigkeit zu seyn, da die Erfahrung gelehrt hat, dass sich in den reifen Mohnköpfen von den wirksamen Stoffen des Opiums wenig oder nichts mehr findet. Wenn Morphin in Menge vorhanden ist, so pflegt vom Narkotin um so weniger da zu seyn; findet sich viel Codein, so erhält man um so weniger Morphin. Eben so scheinen sich Narcein und Narcotin gegenseitig zu ergänzen, wie denn auch Schwefelsäure und Mekonsäure in solchem Verhältniss zu einander stehen. Robiquet hat Massen von Opium verarbeitet, die statt der Mekonsäure blofs Schwefelsäure enthielten. Pseudomorphin, Papaverin, Opianin und Porphyroxin kommen vielleicht nicht in jedem Opium vor, oder doch nur in verschwindend kleiner Menge. Der Werth des Opiums beruht hauptsächtlich auf dem Gehalte an Morphin, von dem, der Erfahrung nach, die arzneiliche Wirkung vorzüglich abhängt. In der Regel beschränkt sich daher die Prüfung des Opiums auf die Bestimmung dieses Körpers Letztere kann auf sehr verschiedene Weise angestellt werden.

Nach Merck kocht man eine halbe Unze Opium erst mit 8, dann 4 Unzen Branntwein aus, filtrirt und dampft das Filtrat nach Zusatz von 2 Drachmen kohlensaurem Natron zur Trockne ab. Der braune Rückstand wird in einem hohen Glascylinder mit Wasser aufgeweicht, die

braune Auflösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit etwas Wasser gewaschen, dann aber mit kaltem Alkohol von 0,85 specif. Gewicht eine Stunde in Berührung gelassen. Man bringt alles auf ein Filter, wäscht mit Alkohol nach und löst dann den Niederschlag in einer halben Unze destillirtem Essig auf, der mit gleich viel Wasser verdünnt ist, filtrirt, wäscht mit einer halben Unze desselben sauren Wassers nach und schlägt aus dem Filtrat das Morphin unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe durch Ammoniak nieder, wovon man einen kleinen Ueberschuss anwendet. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Von gutem Opium muss das Loth 30 — 40 Gran Morphin liefern.

Duflos versetzt den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Opiums mit $^1/_8$ vom Gewicht desselben an gepulvertem zweifach kohlensaurem Kali und lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden stehen, dann wird sie von dem gefällten Narkotin abfiltrirt und gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht. Nach 24 Stunden ist das Morphin als krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Um dasselbe von anhängendem Narkotin zu befreien, löst man es in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, setzt der Lösung so viel Weingeist zu, dass das Ganze $^9/_4$ des angewendeten Opiums beträgt und schlägt das Morphin durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak nieder. Das Narkotin bleibt mit einer geringen Menge Morphin in der geistigen Flüssigkeit aufgelöst.

Nach Mohr zieht man das Opium dreimal mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten Auszüge und giefst sie dann nach dem Filtriren in kochende Kalkmilch, welche an Kalk ungefähr $^1/_4$ — $^1/_6$ des Opiums enthält. Man lässt den Brei einige Minuten kochen und bringt ihn dann auf ein leinenes Colatorium, wo er mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepresst wird. Die abgelaufene weingelbe Flüssigkeit wird eingedampft bis zum doppelten Gewichte des Opiums, wenn es nöthig ist, filtrirt und dann im Kochen mit Salmiakpulver, $^1/_{16}$ vom angewandten Opium, versetzt, wodurch das Morphin niedergeschlagen wird. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandlung mit Thierkohle wird es gereinigt.

Eine vierte Methode besteht darin, dass man die wässerigen Auszüge des Opiums mit essigsaurem Blei versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, von dem Niederschlage abfiltrirt, mit Wasser so lange auswäscht, als das Durchlaufende noch merklich bitter schmeckt und zur Entfernung des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entstandene Schwefelblei lässt man einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, die dadurch weingelb wird, filtrirt dann und setzt vorsichtig Ammoniak zu, welches zunächst einen harzigen, narkotinhaltigen Niederschlag hervorbringt, der sich fest an die Gefäfswände setzt. Man giefst davon ab und schlägt dann das Morphin durch ferneren Zusatz von Ammoniak nieder.

Man kann auch das Opium statt mit Wasser, mit verdünnter Essigsäure ausziehen und die Flüssigkeit mehrmals eindampfen und in Wasser wieder auflösen, bis fast alle freie Säure verflüchtigt und gleichzeitig das Narkotin nebst Extractivstoff unlöslich geworden ist. Alsdann fällt man das Morphin mit Ammoniak, wäscht es mit Wasser und Weingeist, und lässt es endlich aus absolutem oder 90procentigem Alkohol auskrystallisiren.

Nach Thiboumery zieht man das Opium viermal nacheinander mit kaltem Wasser aus, dampft die Auszüge zur Extractdicke ein und behandelt das Extract dann wieder mit Wasser, so lange sich dasselbe färbt. Die Auflösung wird kochend heifs mit Ammoniak gefällt. Nach vollständigem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol von 0,94 specif. Gewicht bis zur völligen Entfärbung, und löst ihn hierauf in kochendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht unter Zusatz von etwas Thierkohle, filtrirt und lässt das Morphin auskrystallisiren, nachdem die Hälfte des Alkohols abdestillirt worden. Aus den Mutterlaugen schiefst beim allmäligen Verdunsten noch etwas Morphin an.

Guilliermond zerreibt das zerkleinerte Opium dreimal mit dem dreifachen Gewicht Alkohol von 71° und filtrirt in ein weitmündiges Gefäfs, welches etwa $^1/_4$ des angewandten Opiums an Aetzammoniak enthält. Nach 12 Stunden haben sich ziemlich grofse gefärbte Krystalle von Morphin abgeschieden, zwischen welchen man leichte glänzende Nadeln von Narkotin bemerkt. Beide werden auf Leinen gebracht und zur Befreiung von mekonsaurem Ammoniak mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann trocknet man sie und wirft sie in ein Gefäfs mit etwas Wasser, wo die leichten Narkotinkrystalle oben auf schwimmen und von dem schwereren Morphin abgegossen werden können.

Endlich ist noch Gregory's Methode anzuführen. Die mit Wasser von + 38° bereiteten Auszüge des Opiums werden zur Neutralisation der freien Säure mit kleinen Stückchen Marmor versetzt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Alsdann fügt man Chlorcalcium hinzu, kocht einige Minuten und giefst die Flüssigkeit in ein weitmündiges Gefäfs, worin sie wieder mit etwas Wasser verdünnt wird. Dadurch wird eine Menge harzähnlicher Flocken abgeschieden. Das geklärte Liquidum dampft man wieder mit Zusatz von Marmorstückchen ab, trennt dasselbe auf's Neue von dem sich bildenden Absatze, der aus mekonsaurem Kalk besteht, und prüft es, ob hinreichend Chlorcalcium vorhanden ist, indem man etwas davon mit der, beim ersten Abdampfen der Opiumauszüge erhaltenen Flüssigkeit mischt. Es muss sich mekonsaurer Kalk abscheiden. Ist dies nicht der Fall, so ist noch Chlorcalcium hinzuzuthun. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Morphin ab, welches durch Leinwand von einer braunen Mutterlauge befreit und dann aus Wasser zweimal umkrystallisirt wird, das erste Mal unter Zusatz von Marmor, das zweite Mal mit Hinzufügung von etwas Salzsäure zu der Auflösung. Endlich löst man das Salz noch einmal in kochendem Wasser, stumpft die freie Säure mit Kreide ab und digerirt mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung. Das Filtrat dampft man nun entweder zur Krystallisation ab, oder man schlägt daraus erst mit Ammoniak das Morphin nieder, und dann aus der vom Niederschlage abfiltrirten und concentrirten Flüssigkeit des Codein mit Kalilauge.

Zu einer allgemeinen Analyse des Opiums, d. h. zur Auffindung und Trennung aller oder doch der meisten Bestandtheile desselben hat Pellétier[1]) eine Methode angegeben. Das zerkleinerte Opium wird durch wiederholte Maceration mit kaltem Wasser in zwei Theile geschieden, wovon der eine in Wasser löslich, der andere unlöslich ist (Opiumrückstand).

---

[1]) Journ. de Pharmac. 1832, Sept. p. 87. ff.

Die wässerige Auflösung verdampft man zum festen Extract und behandelt dieses mit Wasser, wobei ein Rückstand bleibt, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als Narkotin erweist. Die von diesem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und mit dem Niederschlage ein Weilchen gekocht. Heifs filtrirt, setzt sie beim Erkalten ziemlich reines Morphin in Krystallen ab. Auf dem Filter bleibt eine andere Portion desselben, welche mit einer harzähnlichen Substanz gemengt ist und durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Nachdem der gröfste Theil des Morphins mit Ammoniak aus der Flüssigkeit niedergeschlagen worden, verdampft man diese bis zur Hälfte, wonach sich noch etwas Morphin ausscheidet, filtrirt und setzt Barytwasser zu. Es schlägt sich mekonsaurer Baryt nieder, welcher, nachdem er durch kochenden Alkohol von einer färbenden Materie befreit worden, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich die Mekonsäure nach gehöriger Concentration in Krystallen ab.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Mekonsäure durch Barytwasser entfernt ist, versetzt man mit kohlensaurem Ammoniak, um den überschüssigen Baryt niederzuschlagen, kocht sie dann, damit sich das Uebermaafs des Ammoniaksalzes verflüchtige und stellt sie, zur Syrupsconsistenz eingedampft, an einen kühlen Ort, wo sie zu einer pulpösen Masse erstarrt, die mit Krystallen durchzogen ist. Durch Abgiefsen und Pressen zwischen Leinwand sucht man die Krystalle für sich zu erhalten und löst sie dann in kochendem Alkohol auf, der eine schwarzbraune klebrige Masse hinterlässt, wovon weiter unten die Rede seyn wird. Nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, setzen sich Krystalle von Narcein ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle gereinigt werden.

Die obenerwähnte pulpöse Materie, imgleichen die Mutterlauge des Narceins, färbt sich mit Aether gelb und tritt an denselben Mekonin ab, welches durch Umkrystalliren aus Wasser von etwas Narkotin und einer fetten Substanz befreit wird.

Die schwarzbraune klebrige Masse, welche bei Auflösung des Narceins in Alkohol hinterbleibt, ist in Wasser nur zum Theil löslich. Was dabei zurückbleibt, gleicht dem anfangs erhaltenen Opiumrückstande und kann diesem hinzugefügt werden. Die Auflösung enthält neben einer durch Alkohol fällbaren gummiartigen Substanz einen braunen, sauer reagirenden Körper, welcher mehrere Metallsalze fällt und nachdem er aus seiner Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoffgas abgeschieden worden, wiederum eine braune Flüssigkeit giebt.

Die oben angegebene Darstellung des Narceins und Mekonins ist mit Schwierigkeiten verknüpft, insofern man nicht leicht die richtige Concentration der Flüssigkeit trifft. Entweder ist sie nicht concentrirt genug und geht dann in Gährung über, die alles zerstört, oder sie ist zu concentrirt und dann bilden sich keine Krystalle. Pelletier hat daher später empfohlen, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Syrup eindampfe, wodurch sie in der Ruhe jedenfalls zu einer krystallinischen, honigdicken Masse erstarre. Man lässt von den Krystallen die zähe Flüssigkeit ablaufen, presst jene zwischen Leinen und löst sie in gelinde erwärmtem Alkohol, wobei Kautschuk und eine extractähnliche Masse zurückbleiben. Die spirituöse

Flüssigkeit setzt nach gehöriger Concentration Krystalle ab, welche durch Auflösen in Wasser mit Zusatz von Thierkohle zu reinigen sind. Sie enthalten nicht blofs Narcein und Mekonin, sondern auch salzsaures Morphin, Codein und Ammoniak. Uebergiefst man sie mit soviel Wasser, dass sich bei + 50° C. $^9/_{10}$ davon auflösen, so bleibt fast reines Narcein zurück. Die wässerige Lösung lässt man von Neuem krystallisiren und zieht daraus das Mekonin mit Aether aus.

Es bleibt nun noch der in Wasser unlösliche Opiumrückstand zu untersuchen übrig (s. oben). Man behandelt denselben wiederholt mit warmem Alkohol von 36 B., wodurch er in zwei Theile, einen löslichen und einen unlöslichen, zerlegt wird. Die Lösung, bis auf ein Viertel abdestillirt, giebt eine bedeutende Menge Narkotin. Die Mutterlauge, zur Trockne abgedampft, liefert bei gleicher Behandlung mit Alkohol noch mehrere Male Narkotinkrystalle, und hinterlässt endlich eine salbenartige, schwärzliche Masse, aus welcher kochendes Wasser eine gummige Substanz auszieht. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich an der Oberfläche noch etwas Narkotin aus.

Lässt man nun auf die Behandlung mit Wasser noch eine Extraction mit Aether folgen, so nimmt dieser eine ölartige Säure, verunreinigt mit etwas Narkotin, auf und hinterlässt das Opiumharz als eine zerreibliche, braune, geschmacklose Masse. Die ölige Säure wird vom Narkotin durch Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure befreit.

Der in warmem Alkohol unlösliche Bestandtheil des Opiumrückstandes wird von Aether zum Theil aufgenommen, bei dessen Verdunstung eine braune, sehr elastische Materie zurückbleibt, die mit Kautschuk die gröfste Aehnlichkeit hat.

Was nun endlich weder von Alkohol noch Aether aufgelöst worden, scheint aus Pflanzenfaser und Bassorin zu bestehen.

Der Riechstoff des Opiums geht in das darüber abdestillirte Wasser über, ohne sich jedoch als Oel abzusondern.

Couërbe's [1]) Analysirungsmethode des Opiums ist folgende: Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des Opiums wird bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und auf 1 Pfd. Opium mit etwa 2 Unzen Chlorcalcium versetzt. Man erhitzt zum Kochen. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche schwefelsauren und mekonsauren Kalk, salzsaures Morphin und Codein enthält. Durch Pressen zwischen Leinwand sondert man von diesen Krystallen eine braune Mutterlauge ab, welche mekonsauren Kalk, Morphin, Narcein, Thebain, Mekonin und Narkotin enthielt. Diese wird concentrirt und dann wieder mit salzsaurem Wasser verdünnt, wodurch sich an der Oberfläche eine braune, huminähnliche Masse absondert, die mit einem Schaumlöffel abgenommen wird. Die so geklärte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, wodurch Morphin und Thebain niedergeschlagen werden. Aus dem getrockneten Niederschlage wird das Thebain mit Aether ausgezogen. Die beim Verdunsten desselben sich bildenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle.

Die ammoniakalische Flüssigkeit dampft man zu dünner Syrupsconsistenz ein und schüttelt sie mit Aether, welcher Mekonin daraus aufnimmt, das durch Behandlung mit Kohle und Umkrystallisiren aus Was-

[1]) Annal. de Chim. et de Pharm. LV, p. 136 ff.

ser zu reinigen ist. Hat man es vorzugsweise auf die Gewinnung des Mekonins abgesehen so kann man auch den durch Chlorcalcium gefällten Opiumauszug unmittelbar eindicken und mit Aether behandeln.

Wenn der Aether nichts mehr aufnimmt, so decantirt man die schwarze, erschöpfte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen mekonsauren Kalk und stellt sie an einen kühlen Ort, wo sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man auspresst. Aus dem Pressrückstande zieht kochender Alkohol das Narcein aus, welches durch Behandlung mit heifsem Wasser gereinigt wird.

Das gleich anfangs erhaltene Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codein trennt man durch heifsen Alkohol von dem dasselbe begleitenden Kalksalze, reinigt es durch Behandlung mit kochendem Wasser und Thierkohle und schlägt dann durch Ammoniak das Morphin daraus nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Codein nebst ein wenig Morphin enthält, wird concentrirt und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Codein sondert sich zunächst in Gestalt eines Oels ab, welches nach und nach krystallinisch erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether, welcher das anhängende Morphin zurücklässt.

Das Narkotin zieht man aus dem Opiumrückstande mit kochendem Alkohol aus, bei dessen Erkalten es krystallisirt.

Auch Riegel[1]) hat eine Methode angegeben, nach welcher man die meisten Bestandtheile des Opiums, namentlich auch das Porphyroxin erhält. Darnach extrahirt man zunächst das gepulverte Opium mit kochendem Aether, destillirt den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, welches Mekonin daraus aufnimmt, das durch Abdampfen, Behandlung mit Aether und Thierkohle rein gewonnen wird.

Das mit Wasser erschöpfte ätherische Opiumextract wird hierauf mit kochendem Alkohol vollständig ausgezogen, bei dessen Verdunsten sich eine Krystallmasse ausscheidet, die man wieder in kochendem Alkohol auflöst. Die Auflösung giebt mit Aetzammoniak einen Niederschlag, der in Salzsäure gelöst und damit zur Syrupsdicke verdunstet wird. Allmälig schiefst nun salzsaures Narkotin an, welches von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Porphyrexin gefällt wird, welches beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln anschiefst.

Der mit Wasser und Alkohol erschöpfte ätherische Auszug besteht aus Fett, Harz und Kautschuk, welches letztere bei Behandlung mit Kalilauge aufgelöst zurückbleibt.

Der in Aether unlösliche Theil des Opiums wird mit Wasser extrahirt und der concentrirte Auszug mit Chlorcalcium gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemenge von mekonsaurem (und schwefelsaurem) Kalk mit salzsaurem Codein und Morphin ab, welche letztere durch Ausziehen mit Wasser von jenem getrennt werden. Das Morphin fällt man mit Ammoniak, das Codein aus dem concentrirten Filtrat mit Kalilauge.

Die vom mekonsauren Kalk abgesonderte braune, dickliche Flüssigkeit wird mit salzsaurem Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht aus Morphin und Thebain, welches letztere von jenem durch Aether getrennt wird. Aus der mit Ammoniak ge-

---

[1]) Jahrb. für prakt. Pharmac. XI, S. 100 ff.

fällten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Verdunsten Narcein aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Zur Uebersicht folgen hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen Opiumsorten.

Mulder hat fünf Sorten smyrnaisches Opium untersucht.

	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)	(5.)
Narkotin	6,808	8,150	9,630	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codein	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narcein	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Mekonin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Mekonsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Kautschuk	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummiartiges Extract	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

In diesen Analysen scheint die Menge des Narceins zu hoch ausgefallen zu seyn.

Schindler hat drei Sorten Opium analysirt.

	Opium von Smyrna.	Opium von Constantinopel.	Opium von Aegypten.
Morphin	10,30	4,50	7,00
Codein	0,25	0,52	
Mekonin	0,08	0,30	
Narkotin	1,30	3,47	2,68
Narcein	0,71	0,42	
Mekonsäure	4,70	4,38	
Eigenthümliches Harz	10,93	8,10	
Kalkerde	0,40	0,02	
Talkerde	0,07	0,40	
Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphorsaurer Kalk	0,24	0,22	
Salze und flüchtiges Oel ungefähr	0,36	0,36	
Pflanzenschleim Kautschuk, saures Fett und Pflanzenfaser	26,25	17,18	
Braune, in Alkohol u. Wasser lösliche Säure	1,04	0,40	
Braune, nur in Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust	40,13	56,46	

Biltz hat vier Sorten Opium, wovon drei bei Erfurt gewonnen, mit folgenden Resultaten analysirt.

	Orientalisches Opium.	Bei Erfurt von blauem Mohn gesammeltes Opium.		Bei Erfurt von weifsem Mohn gesammeltes Opium.
		1830.	1829.	
Morphin	9,25	20,00	16,56	6,85
Narcotin	7,50	6,25	9,50	33,00
Mekonsäure (nicht rein)	13,75	18,00	15,00	15,30
Bitterer Extractivstoff	21,10	8,50	19,75	10,00
Extractabsatz	7,75	4,75	3,75	2,20
Pflanzeneiweifs	20,00	17,50	12,85	13,00
Balsam (Harz mit fettem Oel)	6,25	7,65	9,75	6,80
Kautschuk	2,00	10,50	3,25	4,50
Gummi mit Kalkerde	1,25	0,85	0,80	1,10
Schwefelsaures Kali	2,00	2,25	2,50	2,00
Phosphorsäure, Kalkerde — Eisenoxyd — Thonerde	1,50	1,85	1,50	1,15
Pflanzenfaser und fremde Substanzen	3,75	0,80	0,75	1,50
Ammoniak und flüssiges Oel	Spur	—	—	—
Verlust	3,00	1,10	4,10	1,60

Wp.

Opiumfett, ölartige Säure des Opiums. Zusammensetzung [1]) $C_6 H_6 O$, (vergl. den Art. Opium, allgemeine Analyse von Pellétier). Dieser zuerst von Pellétier dargestellte Körper wird auf folgende Art gewonnen: Der nach möglichster Erschöpfung des Opiums mit kaltem Wasser bleibende Rückstand wird mit warmem, doch nicht bis zum Kochen erhitztem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht wiederholt ausgezogen. Man filtrirt jedesmal erst nach dem Erkalten, damit sich das etwa aufgelöste Kautschuk absetze, und destillirt den Alkohol bis auf $^3/_4$ ab. Das beim Erkalten anschiefsende Narkotin wird abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand wieder mit kochenhem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht aufgenommen, bei dessen Erkalten eine neue Portion Narkotin auskrystallisirt. Diese Operation wiederholt man, bis alles Narkotin entfernt ist, und behandelt den beim Abdampfen gebliebenen Rückstand so lange mit kochendem Wasser, als dieses etwas davon aufnimmt. Alsdann extrahirt man mit Aether, welcher mit Hinterlassung des Opiumharzes die ölige Säure aufnimmt und beim Verdunsten in flüssiger Form zurücklässt, jedoch noch mit Narkotin verunreinigt. Man entfernt dieses durch Schütteln mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält. Das Fett schwimmt oben auf und lässt sich abnehmen.

Die ölige Säure ist gewöhnlich gelb oder bräunlich, doch scheint dies noch auf einer Beimengung zu beruhen, da sie Pellétier auch ganz farblos erhalten hat. Sie ist weich, fast flüssig und schmeckt scharf und brennend. Die saure Reaction derselben verliert sich nicht durch wiederholtes Waschen. Von Alkohol, Aether und Oelen wird sie aufgelöst, mit Alkalien bildet sie sofort Seifen. *Wp.*

Opiumharz. Zusammensetzung: $C_{16} NH_{23} O_6$, Pellétier [2]).

[1]) Annal. de chim. et de Pharm. I., p. 276 ff.
[2]) Desgleichen.

Ueber die Darstellung dieses Körpers vergleiche den Art. Opiumfett.

Das Opiumharz ist braun, ohne Geschmack und Geruch und wird beim Erwärmen fast flüssig. In höherer Temperatur bläht es sich stark auf, giebt viel brenzliches Oel und brennbare Gase. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Alkalien. Ob es wirklich zu den Harzen zu rechnen ist, bleibt wegen seines Stickstoffgehaltes zweifelhaft.

Wp.

Opiumsäure syn. mit Meconsäure.

Opobalsam s. Balsam de Mecca.

Opodeldok, *Linimentum saponato-camphoratum*, ist der Name eines häufig zu Einreibungen benutzten Arzneimittels, welches bereitet wird, indem man Seife und Camphor in Alkohol auflöst, Salmiakgeist, Thymian- und Rosmarin-Oel hinzusetzt, die Unreinigkeiten absetzen lässt und noch warm filtrirt. Beim Erkalten gesteht das Präparat zu einer gallertartigen, mehr oder weniger durchsichtigen, klaren Masse, welche auf der warmen Hand leicht zergeht.

Die preufsische Pharmakopoe giebt zur Bereitung des Opodeldoks folgende Vorschrift:

$1^1/_2$ Unze medicinische Seife und $^1/_2$ Unze Camphor werden in einem gläsernen Kolben im Wasserbade so lange mit 20 Unzen Alkohol erwärmt, bis die Auflösung erfolgt ist. Dann filtrirt man noch warm in ein verschliefsbares Gefäfs und fügt $^1/_2$ Drachme Thymian-, 1 Drachmen Rosmarin-Oel und $^1/_2$ Unze Salmiakgeist hinzu. Die nochmals erwärmte Flüssigkeit wird in kleine Gläser vertheilt, die man in kaltem Wasser möglichst schnell erkalten lässt.

Die hannoversche Pharmakopoe schreibt vor: Hausseife und weifse spanische Seife von jeder $1^1/_2$ Unzen, Camphor 3 Drachmen, Alkohol 14 Unzen, Salmiakgeist 3 Drachmen, Rosmarinöl 1 Drachme, Thymianöl $^1/_2$ Drachme

Das Gelatiniren des Opodeldoks hängt hauptsächtlich von dem Gehalt der Seife an stearinsaurem Natron ab. Von einer, aus reiner Stearinsäure mit Natronlauge bereiteten Seife, braucht man, nach Mohr, nur 1 Drachme, um 3 Unzen Alkohol zum Gestehen zu bringen.

Nicht selten trübt sich der Opodeldok nach einiger Zeit, indem sich durch die ganze Masse kleine weifse, sternförmig gruppirte Körnchen von stearinsaurem Natron abscheiden, wodurch er unansehnlich wird. Man kann dies durch Anwendung von Butterseife vermeiden, welche keine Stearinsäure enthält. Oder man lässt den trübe gewordenen Opodeldok in möglichst gelinder Wärme wieder flüssig werden und giefst das Flüssige von den sich absetzenden Körnchen ab.

Zum Filtriren der weingeistigen Seifenlösung bedient man sich zweckmäfsig eines Blechtrichters mit doppelten Wänden, der mit einem passenden Deckel verschlossen werden kann. In den Zwischenraum zwischen der äufsern und innern Trichterwand giefst man heifses Wasser, um das Gelatiniren der Flüssigkeit auf dem Filter zu verhindern. Wenn das Wasser erkaltet ist, so zieht man es durch ein seitlich unten am Trichter befindliches Rohr ab und giefst wiederum warmes in den Zwischenraum, oder man versieht den Trichter unten an der Seite mit einem etwas längern verschlossenen Rohre, unter welches während der

Zeit des Filtrirens eine brennende Spirituslampe gestellt wird, die das Wasser warm erhält (s. den Art. Filtriren Bd. III, S. 122).

Das rasche Erkälten des Filtrats ist nach Einigen zur Erzielung eines klaren Opodeldoks nicht dienlich, im Gegentheil soll das Präparat besser werden, wenn man die damit gefüllten Gläser in warmes Wasser stellt und mit diesem erkalten lässt.

Man hat auch einen flüssigen Opodeldok. Dieser ist entweder mit Oelseife bereitet, oder man nimmt dazu ein geringeres Verhältniss von Seife. *Wp.*

Opopanax ist der Name eines Gummiharzes, welches in der Levante und im südlichen Europa durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere, *Pastinaca Opapanax*, gewonnen wird. Es bildet bräunliche, unregelmäfsige, eckige oder kugelige Körner von der Gröfse einer Erbse bis zu der einer Wallnuss. Auf dem Bruche sind sie wachsglänzend, heller oder dunkler marmorirt und lassen sich leicht zerreiben. Sie riechen nach Liebstöckel und Ammoniakgummi, schmecken stark bitter und balsamisch und schmelzen beim Erhitzen nur unvollständig, unter Verbreitung eines widrigen knoblauchartigen Geruchs. Mit Wasser zerrieben, giebt das Opopanax eine gelbe Emulsion, welche sauer reagirt und woraus sich das Harz bald absetzt. Von Alkohol wird es nur theilweise zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst. Nach Pellétier besteht es aus

Harz	42
Wachs mit Spuren von Kautschuk	0,3
Gummi	33,4
Stärke	4,2
Aepfelsäure	2,8
Bitterer Substanz	1,6
Salzartiger, unlöslicher Substanz	9,8
Wasser und Spur von ätherischem Oel	5,0

Das Harz ist rothgelb, bei + 50° schmelzbar, in Alkohol und Aether leicht löslich. Salpetersäure bildet dann allmälig eine gelbe Masse von ranzigem Geruch nebst Bitterstoff und Oxalsäure. Von Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst und durch Säuren aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder gefällt. Nach Johnston besteht es aus $C_{40} H_{25} O_{14}$.

Das Gummi ist gelb, an den Kanten durchscheinend. Mit Wasser bildet es eine schleimige Lösung, die von basisch essigsaurem Blei und Alkohol, nicht aber von Bleizucker, von Quecksilber- und Silber-Salzen, sowie von Kalkwasser gefällt wird. Von Salpetersäure wird es in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. *Wp.*

Orangenöl syn. mit Apfelsinenöl s. d. Suppl.

Orangit (in Bezug auf die Farbe) nannte Krantz ein zu Brevig in Norwegen vorkommendes Mineral, in welchem Bergmann[1]) das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalles — von ihm Donarium genannt — gefunden zu haben glaubte, bis sich derselbe durch spätere Untersuchungen von Damour[2]) und Berlin[3]) überzeugte, dass die-

[1]) Annal. der Physik, Bd. 82, S. 561 und Bd. 85, S. 558.
[2]) Ebendas. Bd. 85, S. 555.
[3]) Ebendas. Bd. 85, S. 556.

ses Oxyd mit der Thorerde identisch sey. Bergmann und Berlin haben den Orangit analysirt und darin gefnnden:

Kieselerde	17,70	17,78
Thorerde (Donaroxyd) . .	71,25	73,29
Kalkerde }	4,04	0,92
Kohlensäure }		—
Eisenoxyd	0,31	0,96 [1]
Talkerde, Manganoxydul . .	0,21	—
Kali, Natron	0,30	—
Wasser	6,90	7,12
	100,71	100,07

Nach Berlin ist der Orangit entweder nur eine reinere Art des Thorit ($3\,ThO\,.\,SiO_3 + 3\,HO$), oder eine durch geringeren Wassergehalt davon verschiedene Species von der Zusammensetzung $3\,ThO\,.\,SiO_3 + 2\,HO$. Findet sich im Zirkonsyenit der genannten Gegend, begleitet von Mosandrit und Thorit. *Th. S.*

Orceïn, Orceïnsäure von Berzelius, Beta-Orceïn von Kane[2]), ist das gefärbte Product, welches bei Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin bei Gegenwart von Wasser sich bildet; es ist namentlich zuerst von Robiquet, später von Dumas und von Kane untersucht; es ist wahrscheinlich identisch mit dem von Heeren untersuchten Flechtenroth (s. Bd. II, S. 970).

Die Zusammensetzung des Orceïns ist, nach Dumas, $C_{16}H_8NO_7$; Kane hatte für sein Beta-Orceïn, welches hierher gehört, die Formel $C_{18}H_{10}NO_8$ gegeben; Laurent und Gerhardt stellen die Formel $C_{14}H_7NO_6$ auf. Auf die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel lässt sich aus der Elementaranalyse der Substanz nicht mit Sicherheit schliefsen; die von Dumas und von Kane erhaltenen Resultate stimmen nahe genug mit allen diesen Formeln, besonders wenn man dabei berücksichtigt, dass die frühere Methode der Stickstoffbestimmung ungenaue Resultate gab, und dass man es hier mit einem Körper zu thun hat, der amorph ist und der keine bestimmten Verbindungen eingeht, so dass man kein Mittel hat, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

Die Zusammensetzung des Orceïns muss seiner Bildung nach zu der Zusammensetzung des Orcins in einem einfachen Verhältniss stehen, da es aus diesem unter Mithülfe von Wasser entsteht, bei Einwirkung von Ammoniak und Luft; hat man nun die Formel des Orcins zu $C_{14}H_8O_4$, so ist die Reaction wahrscheinlich folgende:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + 6\,O = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Orceïn.}} + 4\,HO.$$

Welche Zusammensetzung dem Orceïn auch zukommen möge, es enthält jedenfalls ein höheres Oxyd als das Orcin; ob der Stickstoff je-

[1]) Nebst Uranoxyd, Zinnoxyd und Vanadinsäure.

[2]) Literatur. Robiquet: Annales de chim. et de phys. [2me sér.] XLII, S. 245; Journ. de pharmac. Juin 1835, und daraus Annal. der Chem. u. Pharm. XV, S. 289. — Dumas: Annal. der Chem. u. Pharm. XXVII, S. 145. — Kane: Annal. der Chem. u. Pharm. XXXIX, S. 42. — Laurent und Gerhardt: Annales de chim. et de phys. [3me sér.] XXIV, p. 320; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 306.

doch als Ammoniak oder als Amid darin ist, ist ganz unbestimmt; nimmt man es als Amid, so ist das Orceïn vielleicht $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\H_2N\end{matrix}\right\}O_6$, das Amid eines Oxyds $C_{14}H_6O_6$, in dem 1 Aeq. H durch NH_2 ersetzt ist.

Das Orceïn entsteht nachweislich aus Orcin unter Einfluss von Luft und Ammoniak; es entsteht unzweifelhaft auch aus verschiedenen anderen verbundenes Orcin enthaltenden oder dem Orcin analogen färbenden Flechtenbestandtheilen unter ähnlichen Bedingungen wie aus Orcin selbst. So ist das Orceïn auch das Endproduct der Zersetzung des Erythrins, welches sich, nach Kane, unter Mitwirkung von Luft, Ammoniak und Wasserbestandtheilen und unter Abscheidung von Kohlensäure zuerst in Amarythrin, dann in Azoerythrin und endlich in Orceïn umsetzt. Die Zusammensetzung der genannten einzelnen Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; es ist daher nicht thunlich, diese allmälige Umsetzung durch die betreffenden Formeln anschaulich zu machen. Bei der Bildung von Orceïn lässt sich als nicht unwahrscheinlich annehmen, dass die letzte Oxydationsstufe, das eigentliche Orceïn, nicht unmittelbar aus dem Orcin entstehe, sondern dass zuerst Mittelstufen sich bilden, niedrigere Oxydationsstufen, die durch weitere Aufnahme von Sauerstoff zuletzt in Orceïn übergehen. Kane hat eine solche Mittelstufe isolirt und bezeichnet sie als Alpha-Orceïn, ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_7NO_4$, sie hat dieselben Eigenschaften fast wie das eigentliche oder Beta-Orceïn und unterscheidet sich von diesem nur in der Zusammensetzung.

Betrachtet man die Orceïne als Amidverbindungen, in welchen 1 H vertreten ist, durch 1 NH_2, so bilden die entsprechenden Oxyde mit dem Orcin eine einfache Oxydreihe, wie Alkohol, Aldehyd und Essigsäurehydrat:

$C_{14}H_8O_4$ = Orcin
$C_{14}H_6O_4$ giebt als Amid das Alpha-Orceïn
$C_{14}H_6O_6$ ist das Radical des Beta-Orceïns.

Die Bildung des Beta-Orceïns erfolgt am leichtesten, wenn man eine flache Schale mit geriebenem Orcin neben eine andere mit flüssigem Ammoniak stellt und dann beide mit einer grofsen Glasglocke bedeckt. Sobald das Orcin dunkelbraun geworden ist, setzt man es der Luft aus, um das überschüssige Ammoniak abdunsten zu lassen, löst es dann in Wasser mit Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und fällt aus der schön röthlich violetten Lösung das Orceïn mit Essigsäure.

Die Orseille (s. d. Art.) enthält Orceïn; um es aus dieser Farbe darzustellen, versetzt man die Masse mit etwas Salzsäure, trocknet sie, und kocht den trockenen Rückstand wiederholt mit Weingeist aus, so lange sich die Lösung noch färbt; die weingeistigen Lösungen werden abdestillirt, der Rückstand wieder eingetrocknet, zuerst mit Wasser ausgewaschen und dann mit Aether extrahirt, so lange dieser noch gefärbt wird. Es bleibt dann das Orceïn als ein amorphes schön carmoisinrothes Pulver zurück; es ist in reinem Wasser kaum löslich, ertheilt demselben jedoch eine rothe Farbe; durch Salze, Kochsalz u. dergl. wird es vollständig wieder abgeschieden; in Alkohol löst es sich leicht mit carmoisinrother Färbung; in Aether ist es unlöslich.

Wasserstoff verbindet sich im *status nascens* mit Orceïn zu einer farblosen Verbindung, dem Leucorceïn, welches aber nur in Verbindung

mit Basen bekannt ist. Eine Verbindung von Leucorceïn mit Zinkoxyd entsteht, wenn man eine Lösung von Orceïn in wässerigem Ammoniak mit Salzsäure schwach ansäuert und einen Zinkstreifen hineinbringt. Die farblose Lösung, welche sich aber schnell an der Luft röthet, enthält leucorceïnsaures Zinkoxyd, welches durch Zusatz von Ammoniak aus dieser Lösung als ein farbloser Niederschlag gefällt wird, wahrscheinlich $2\,ZnO\,.\,C_{14}H_9NO_6$, wornach also 2 Aeq. Wasserstoff sich mit dem Orceïn vereinigt hätten, ob direct oder unter Bildung von Wasser, ist nicht entschieden; überhaupt lässt sich die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Genauigkeit ermitteln, weil der Niederschlag sich leicht an der Luft oxydirt, dabei roth, selbst purpurroth wird. Ein mit der gröfsten Vorsicht bereiteter, zuletzt bei 138° in einem Strom von Kohlensäure getrockneter blassröthlicher Niederschlag gab nahezu die angegebene Zusammensetzung.

Die Lösung des Orceïns wird auch durch Schwefelwasserstoff, wie durch Schwefelammonium entfärbt, wahrscheinlich unter Aufnahme der Elemente von Schwefelwasserstoff. Eine Lösung von Orceïn in Ammoniak oder in Kali wird beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, oder auf Zusatz von Schwefelammonium farblos oder bräunlich.

Wird zu in Wasser vertheiltem orceïnsauren Bleioxyd ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos; diese Lösung enthält eine farblose Verbindung von Orceïn mit Schwefelwasserstoff; der schwarze Niederschlag ist eine farblose Verbindung von Schwefelblei mit Orceïn; Alkohol, selbst kochend, entzieht ihr nicht das Orceïn; wird der Niederschlag aber mit Ammoniak übergossen, so färbt sich die Flüssigkeit roth

Lässt man Chlor auf in Wasser vertheiltes oder in Ammoniak gelöstes Orceïn einwirken, so bildet sich eine braungelbe Substanz, Chlororceïn, in welcher Wasserstoff durch Chlor ersetzt zu seyn scheint; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether; sie löst sich in Alkalien, scheint sich aber rasch dabei zu zersetzen.

Beim längeren Kochen von Orceïn mit Kali wird es unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Eine Lösung von Orceïn in kohlensaurem Alkali zieht an der Luft leicht noch mehr Sauerstoff an und geht in Azolitmin über, den Hauptbestandtheil des Lackmus von *Roccella tinctoria* (vergl. Band IV, Seite 754), dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{14}H_7NO_8$ ist; Kane nahm das Orcin $= C_{18}H_7O_3$, das Beta-Orceïn $= C_{18}H_{10}NO_8$, das Azolitmin dann $= C_{18}H_{10}NO_{10}$.

Das Orceïn verhält sich wie eine schwache Säure, daher Berzelius es als Orceïnsäure bezeichnet; es löst sich in reinem Kali oder Natron mit prächtiger Purpurfarbe, in Ammoniak mit violetter Farbe. Trockenes Orceïn absorbirt trockenes Ammoniakgas; in einem Luftstrom bei 100° getrocknet, geht alles Ammoniak wieder fort.

Aus den alkalischen Lösungen des Orceïns fällt Kochsalz eine Verbindung des Orceïns mit Alkali; Säuren scheiden aus den Lösungen das Orceïn unverändert ab; auf Zusatz von löslichen Erd- oder Metallsalzen schlagen sich unlösliche orceïnsaure Salze mit braunrother oder hochrother Farbe nieder.

Eine Auflösung von Orceïn in Ammoniak giebt, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt, auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einen schön

rothen Niederschlag, der wahrscheinlich, nach dem Trocknen bei 100°, $2\,PbO\,.\,C_{14}H_7NO_6$ [1]) ist (Kane).

Das wie das Bleisalz dargestellte Kupfersalz ist purpurbraun; bei 100° getrocknet, ist es wahrscheinlich $2\,CuO\,.\,C_{14}H_7NO_6 + 2\,HO$ (Kane).

Das Silbersalz ist wahrscheinlich $2\,AgO\,.\,C_{14}H_7NO_6$; um es darzustellen, wird Orceïn mit Zusatz von etwas Ammoniak in kochendem Wasser gelöst; die Lösung wird noch etwas gekocht, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag ist dunkel violett, nach dem Austrocknen fast schwarz.

Die Verarbeitung verschiedener Flechten hat den Zweck, die darin enthaltenen farblosen Verbindungen die Chromogene (Orcin, Lecanorsäure u. dergl.) in Orceïn oder Orceïn-Verbindungen zu verwandeln; die Anwendung verchiedener Flechtenpräparate zur Hervorbringung von braunen und rothen Farben ist zum Theil durch ihren Gehalt an Orceïn bedingt, namentlich macht das Orceïn einen wesentlichen Bestandtheil der Orseille (s. d. Art.) aus. *Fe.*

Orcin [2]) [I.]. Das Alpha-Orcin von Stenhouse. Ein indifferenter farbloser Körper, welcher leicht in schön gefärbte Zersetzungsproducte übergeht, 1829 von Robiquet in der *Variolaria dealbata* (*Dec.*) entdeckt, später vorzüglich von Dumas, Schunck, Stenhouse, Laurent und Gerhardt untersucht.

Die Zusammensetzung des Orcins wird von den verschiedenen Autoren abweichend angegeben und darnach durch verschiedene Formeln bezeichnet. Das getrocknete Orcin bezeichnet Dumas als $C_{18}H_{10}O_5$, Liebig und Schunck als $C_{16}H_8O_4$; Laurent, Gerhardt und Stenhouse als $C_{14}H_8O_4$; die Formel des krystallisirten Orcins ist, nach Dumas, $C_{18}H_{13}O_8$; nach Liebig und Schunck $C_{16}H_{11}O_7$; nach Gerhardt, Laurent und Stenhouse $C_{14}H_{10}O_6$. Bei diesen Verschiedenheiten scheint es passend, die gefundenen Resultate mit der Berechnung der Formeln hier zusammenzustellen.

Zusammensetzung des wasserfreien Orcins:

	Aeq.		Proc.	Aeq.		Proc.	Aeq.		Proc.
Kohlenstoff:	18	=	68,4	16	=	70,6	14	=	67,7
Wasserstoff:	10	=	6,3	8	=	5,9	8	=	6,4
Sauerstoff:	5	=	25,3	4	=	23,5	4	=	25,9

---

[1]) Nimmt man, nach Kane, die Formel des Orceïns $C_{18}H_{10}NO_8$, so kommt auf 1 Atom Orceïn 3 At. Metalloxyd; so auch bei dem Kupfersalz.

[2]) Literatur. Robiquet: Annales de chim. et phys. [2] XLII, p. 245; Journ. de pharmac. Juin 1835; Annal. der Chem. und Pharm. XV, S. 289; Journ. de pharm. Août 1835; Journ. für prakt. Chem. VI, S. 130. — Dumas: Annal. der Chem. und Pharm. XXVII, S. 140; Journ. für prakt. Chem. XVI, S. 422. — Schunck: Annal. der Chem. und Pharm. XLI, S. 157; Philosoph. Magazine XXXII, p. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 18; Pharmac. Centralblatt 1842, S. 140; und 1845, S. 727; Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 528. — Stenhouse: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 93 u. 99; Pharmac. Centralblatt 1848, S. 317 u. 583; Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1847 und 1848, S. 759. — Laurent und Gerhardt: Annales de chim. et phys. [3me sér.] XXIV, p. 315; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 304; Pharm. Centralbl. 1849, S. 716; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847 u. 1848, 761. — Strecker: Annal. der Chem. u. Pharmac. LXVIII, S. 108; Pharmac. Centralblatt 1849, S. 119.

Gefunden wurde:	Robiquet.	Dumas.	Schunck.	Stenhouse.
Kohlenstoff:	67,7	66,6	67,8	68,0
Wasserstoff:	6,8	6,5	6,6	6,7
Sauerstoff:	25,5	26,9	25,6	25,3

Zusammensetzung des krystallisirten Orcins:

	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.
Kohlenstoff:	18 =	58,4	16 =	58,9	14 =	59,1
Wasserstoff:	13 =	7,0	11 =	6,7	10 =	7,0
Sauerstoff:	8 =	34,6	7 =	34,4	6 =	33,9

Gefunden wurde:	Dumas.	Will.	Schunck.	Stenhouse.
Kohlenstoff:	57,4	58,4	59,6	58,9
Wasserstoff:	6,8	6,8	7,2	6,8
Sauerstoff:	35,8	34,8	33,2	34,3

Die Resultate stimmen wohl mit der Formel von Laurent und Gerhardt $2HO.C_{14}H_8O_4$. Das specif. Gewicht des Orcindampfes war von Dumas zu 5,7 bestimmt, dies würde nach der Formel $C_{14}H_8O_4$ dem nicht gewöhnlichen Verhältniss von 3 Volumen Dampf entsprechen; nämlich:

14 Volumen	Kohlenstoff	11,60
16 „	Wasserstoff	1,10
4 „	Sauerstoff	4,42

$$\frac{17,12}{3} = 5,7.$$

Dumas hatte nach seiner Analyse die Formel des wasserfreien Orcins zu $C_{18}H_{10}O_5$ genommen, darnach berechnete sich das specif. Gewicht bei einer Verdichtung auf 4 Vol. zu 5,5, was allerdings mit dem gewöhnlichen Condensationsverhältnisse mehr übereinkommt, während das Verhältniss von 1 Aeq. = 3 Vol. selten ist. Dieses Bedenken gegen die Laurent und Gerhardt'sche Formel verliert durch den Umstand an Gewicht, dass Dumas das specif. Gewicht des Orcindampfes bei nur 20° über seinen Siedpunkt bestimmt hatte; aus den Versuchen von Cahours über das specif. Gewicht des Essigsäuredampfes [1]) weiss man, dass für den Dampf dieser Säure sich ein verschiedenes Verdichtungsverhältniss berechnet, je nachdem Dampf von 150° oder von 210° genommen ist; und es liegt also die Vermuthung nahe, dass, bei höherer Temperatur bestimmt, der Orcindampf auch ein anderes specif. Gewicht zeige. Uebrigens ist es auch möglich, dass bei dieser Bestimmung ein Theil des Orcins zersetzt und dadurch das specif. Gewicht zu hoch gefunden wurde.

Dumas, der bei seinen Analysen des Orcins nahe zu die gleichen Resultate wie Robiquet erhalten hatte, suchte auch das Atomgewicht durch Verbindung mit Bleioxyd festzustellen, das gefundene Atomgewicht passt für seine Formel wie für die von Laurent und Gerhardt; Liebig verändert diese Formel, um die Bildung des Orcins aus der Lecanorsäure nach den Untersuchungen von Schunck (s. Bd. IV, S. 789) zu erklären. Laurent und Gerhardt nehmen die angeführte Zusammensetzung namentlich auch in Rücksicht auf die Zusammensetzung des Bromorcins; Stenhouse fand diese Formel mit seinen

[1]) Compt. rend. de l'académ. XIX, p. 771.

Resultaten besser übereinstimmend als die von ihm früher für Orcin angegebene $C_{21}H_{12}O_6 + 3HO$.

Nach der Formel $C_{14}H_8O_4$ ist das Orcin isomer mit dem Saligenin von Piria.

Das Orcin findet sich in verschiedenen Flechten, Variolaria- und Roccella-Arten, fertig gebildet; es entsteht aber auch häufig, wie Schunck zuerst zeigte, als Umsetzungsproduct der Lecanorsäure, wenn diese der trockenen Destillation unterworfen, oder mit Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden gekocht wird. Die verschiedenen Arten der Gattung Lecanora und die von Stenhouse untersuchten Varietäten von *Roccella tinctoria* enthalten Stoffe, welche, für sich der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, besonders bei Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden, als Zersetzungsproduct Orcin liefern.

Die Lecanorsäure giebt durch Umsetzung Kohlensäure und Orcin, die Zersetzung hierbei ist folgende:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Lecanorsäure.}} = \underbrace{C_{16}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + 2CO_2 \text{ (Schunck)},$$

oder:

$$\underbrace{C_{32}H_{16}O_{16}}_{\text{Lecanorsäure.}} = \underbrace{2(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin.}} + 4CO_2 \text{ (Laurent und Gerhardt)}$$

Stenhouse zeigt, dass bei den Orsellsäuren (s. d. Art.) sich zuerst intermediäre Säuren bilden; dass bei der Erythrinsäure und bei der Evernsäure sich neben Orcin und Kohlensäure noch andere nicht flüchtige Producte bilden, die nicht weiter in Orcin übergehen:

$$\underbrace{2(C_{20}H_{11}O_{10})}_{\text{Erythrinsäure.}} + 4HO = \underbrace{2(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythroglucin.}} + 4CO_2.$$

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure.}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}} + 2CO_2.$$

Das Orcin wird aus der *Variolaria dealbata* erhalten, indem man diese Flechte pulvert und mit kochendem Weingeist auszieht. Die erkaltete, von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und mit kochendem Wasser behandelt; aus der wässerigen, zur Syrupsdicke eingedampften Lösung krystallisiren nach einigen Tagen braune Nadeln von unreinem Orcin, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln der Lösung mit Blutkohle gereinigt werden (Robiquet).

Leichter und ergiebiger ist die Darstellung von Orcin aus reiner Lecanorsäure, oder aus der grünen Mutterlauge davon; sie wird mit concentrirter Barytlösung gekocht; bei Anwendung der Mutterlauge scheiden sich hierbei Chlorophyll und Fett mit dem sich bildenden kohlensauren Baryt ab; aus der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird der Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat eingedampft, wobei sich unreines Orcin abscheidet. Es wird sodann in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Thonerde- oder Eisenoxydhydrat im Ueberschuss behandelt; diese Oxyde nehmen einen braunen, harzartigen Farbstoff aus dem unreinen Orcin auf (von dem sie durch Behandeln mit Salzsäure getrennt werden können). Die so gereinigte Lö-

sung giebt beim Abdampfen nun fast farblose Krystalle von Orcin (Schunck).

Aus reiner Lecanorsäure lässt sich das Orcin leicht durch trockene Destillation erhalten; das Destillat wird in Wasser gelöst und die Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, wobei reines Orcin krystallisirt (Schunck).

Es immer schwierig, unreines Orcin zu entfärben; da nun Orcin unter Einfluss von Basen und Luft sich leicht färbt, so ist es zweckmäfsiger, die Flechtensäuren durch Kochen mit Wasser allein zu zersetzen. Eine der Orsellinsäuren oder Erythrelinsäure wird $^1/_2$ bis 1 Stunde mit Wasser gekocht; die Flüssigkeit, welcher man zweckmäfsig etwas Thierkohle zusetzt, um der Neigung des Orcins, sich an der Luft zu oxydiren, vorzubeugen, wird rasch abgedampft und dann zum Krystallisiren hingestellt. Man erhält sogleich reines Orcin. Auch aus Orsellsäure stellt man auf gleiche Weise das Orcin dar, nur muss etwas länger gekocht werden; das Product ist ganz farblos.

Um gröfsere Mengen Orcin, wenn dieses nicht ganz farblos zu seyn braucht, darzustellen, kocht man die rohen Kalkauszüge von Lecanora oder *Roccella tinctoria* (s. bei Orsellsäure) schnell auf ein Viertel ein, fällt den Kalk mit Kohlensäure und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis ein dicker Syrup von geschmolzenem Orcin zurückbleibt, der, mit starkem Alkohol gelöst, rothgefärbte Krystalle von Orcin giebt; diese Krystalle werden zwischen Papier abgepresst, getrocknet und dann aus wasserfreiem Aether krystallisirt; beim Verdampfen bilden sich grofse, schwach röthliche Krystalle, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren nur noch schwach gelblich erscheinen; sie haben dann die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des reinen wasserfreien Orcins (Stenhouse).

Aus einer syrupdicken Lösung krystallisirt das wasserhaltende Orcin in rhombischen Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören, mit vollkommener Spaltbarkeit parallel $\infty P \infty$ (Miller). Das reine Orcin ist farblos, das gewöhnliche ist meistens schwach gefärbt; es ist leicht in Wasser und Weingeist und auch in Aether löslich; die Lösung ist neutral und hat einen stark süfsen, widrigen Geschmack; wegen dieses Geschmacks, da es jedoch durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann, hielt Robiquet es für eine dem Mannit ähnliche Substanz.

Das wasserhaltende Orcin schmilzt schon unter 100°, es verliert sein Wasser langsam aber vollständig beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, oder bei 100°. Das Orcin krystallisirt aus wasserfreiem Aether in wasserfreien Krystallen.

Wird wasserfreies Orcin schnell auf 290° erhitzt, so destillirt es als eine syrupdicke Flüssigkeit über, welche an der Luft nach und nach Feuchtigkeit anzieht und dann krystallinisch wird; in flachen, oben kalt gehaltenen Gefäfsen langsam erhitzt, sublimirt es in Nadeln.

Die Lösung von Orcin wird durch Quecksilberchlorid, durch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, durch Leim oder durch Gerbsäure nicht gefällt.

Wird die Lösung von Orcin nach Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd mit etwas Ammoniak versetzt, oder wird die Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, wobei darauf zu sehen ist, dass überschüssiges Orcin in der Lösung bleibt, so entsteht ein

weifser Niederschlag von Orcin-Bleioxyd, $5\,PbO + C_{18}H_8O_3$ nach Dumas, oder $4\,PbO\,.\,C_{14}H_8O_4$ (für das Orcin die Formel von Laurent und Gerhardt genommen). Der Niederschlag wird beim Auswaschen bald roth, und selbst bei der gröfsten Vorsicht wird er wenigstens schwach röthlich, überdies zersetzt er sich auch leicht beim Auswaschen, so dass aus dieser Verbindung das Atomgewicht des Orcins nicht mit Sicherheit abgeleitet werden kann.

Eisenchlorid giebt mit Orcinlösung einen dunkelrothen nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, aus dem Ammoniak Orcin unter Zurücklassung von braunem Eisenoxydhydrat löst.

Salpetersaures Silberoxyd fällt für sich die Orcinlösung weder in der Kälte, noch selbst beim Sieden; wird die kalte Lösung mit Ammoniak versetzt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag.

Verwandlungen des Orcins. 1) Durch Sauerstoff. Farbloses Orcin wird an der Luft allmälig schmutzig blassroth, schneller unter Einfluss von Sonnenlicht.

2) Durch Salpetersäure. Salpetersäure löst Orcin auf; beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird roth und es scheidet sich eine dunkle, rothe, harzartige Masse ab, die in Alkohol und in Alkalien löslich ist; beim längeren Kochen mit Salpetersäure wird diese harzartige Substanz zu einer hochgelben Flüssigkeit gelöst, und beim Erkalten scheidet sich jetzt Oxalsäure ab.

3) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt das Orcin leicht unter Entwickelung von Salzsäure; die Einwirkung erfolgt hier in gleicher Weise bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur und bei Anwendung von wasserhaltendem, wie von wasserfreiem Orcin; das Chlor scheint auch in gleicher Weise auf gelöstes Orcin zu wirken. Leitet man trockenes Chlorgas über Orcin, so schmilzt es und Salzsäure entweicht; nach einiger Zeit hört die Reaction auf und die Masse erstarrt krystallinisch; es hat sich hier ein Substitutionsproduct des Orcins gebildet, das

Chlororcin, Chlororceid, Chlororceïn oder Chlororceïnsäure nach Berzelius.

Diese Verbindung ist von Schunck und von Stenhouse dargestellt; sie enthält einen dunkelgefärbten harzartigen Körper hartnäckig anhängend, von dem sie schwer so vollständig zu reinigen ist, um einer Elementaranalyse unterworfen werden zu können; die Zusammensetzung dieses Körpers ist daher nicht bekannt.

Das Chlororcin schmeckt beim Kauen scharf und kühlend; es löst sich in kochendem Wasser, im Ueberschuss damit gekocht, schmilzt es darin zu einem bräunlichen Oel; aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in weifsen Nadeln; eben solche Krystalle bilden sich aus der alkoholischen Lösung. Das Chlororcin schmilzt bei nahe 59° C. (138° F.), beim Erkalten erstarrt es krystallinisch. In einer Glasröhre erhitzt, verflüchtigt es sich zum Theil, es bleibt ein bräunlichrother Rückstand, während die flüchtigen Producte sich zu einem Oel verdichten, das später krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen entzündet das Chlororcin sich schwierig und brennt mit rother grüngesäumter Flamme.

Das Chlororcin löst sich in Alkalien, Säuren scheiden es aus diesen Lösungen selbst nach längerem Kochen krystallinisch ab. Mit Baryt bildet es eine unlösliche Verbindung.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die alkoholische Lösung des Chlororcins in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich Chlorsilber ab.

Salpetersäure zersetzt das Chlororcin beim Erhitzen damit allmälig; Chlorgold wird dadurch sogleich reducirt.

4) Durch Brom. Brom wirkt auf Orcin in ganz ähnlicher Weise zersetzend ein, wie Chlor; es zersetzt das trockene Orcin wie die wässerige Lösung unter starker Erwärmung, und es bildet sich hierbei

Bromorcin, Bromorceïn oder Bromorceïd.

Diese Verbindung ist von Stenhouse, Laurent und Gerhardt untersucht; für ihre Zusammensetzung passt keine andere Formel als $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}O_4$. Bringt man Brom zu der concentrirten Lösung von Orcin, so erhitzt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich bald eine rothbraune krystallinische Masse am Boden ab. Es wird nun Brom hinzugesetzt, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, darnach wird der krystallinische Bodensatz mit kaltem Wasser abgewaschen und die rohe Masse, welche ein Harz von höchst stechendem Geruch enthält, durch Auflösen in schwachem Spiritus mit Zusatz von etwas Kohle gereinigt.

Das Bromorcin krystallisirt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln ohne Geruch und ohne Geschmack; es ist selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf.

5) Durch unterchlorigsauren Kalk. Mit einer Lösung von Bleichkalk versetzt, wird das Orcin zuerst dunkelviolett gefärbt, dann schnell braun und bald gelb; die Farbenveränderungen sind hier ähnliche wie sie bei den Orsellinsäuren sich zeigen.

6) Durch Chromsäure. Beim Erhitzen mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali wird das Orcin braun, und es bildet sich ein brauner Niederschlag; diese Zersetzung findet rascher statt, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird.

7) Durch Kali oder Natron. Eine wässerige Lösung von Orcin, mit Kali oder Natron versetzt, zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an; die Lösung färbt sich zuerst roth, dann rothbraun.

8) Durch Ammoniak. Trockenes Ammoniakgas wird von Orcin in reichlicher Menge absorbirt, an der Luft entweicht es wieder vollständig.

Wird unter eine Glasglocke Orcin neben eine Schale mit wässerigem Ammoniak gebracht, so wird es nach und nach dunkelbraun; nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks löst sich der Rückstand mit Hülfe von einigen Tropfen Ammoniak in Wasser, die so erhaltene Lösung ist röthlich violett, sie enthält Orceïn (s. d. Art.).

9) Durch salpetersaures Silberoxyd. Das Orcin verändert das salpetersaure Silber selbst beim Kochen nicht; wird der siedenden Lösung aber Ammoniak zugesetzt, so wird sie röthlich und es scheidet sich schnell ein Silberspiegel ab.

10) Durch Chlorgold. Eine Lösung von Chlorgold scheidet auf Zusatz von Orcin in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich metallisches Gold ab. *Fe.*

Orcin [II.]. Beta-Orcin von Stenhouse. Ein von dem Alpha-Orcin etwas abweichendes Orcin ist dieses Beta-Orcin, welches

durch Zersetzung der in Flechten sich häufig findenden Usninsäure entsteht; seine Zusammensetzung ist $C_{34}H_{18}O_6$.

Das Beta-Orcin ist 1848 von Stenhouse entdeckt; er fand, dass es sich durch Kochen von Usninsäure mit Alkalien, so wie durch trockene Destillation der genannten Flechtensäure bildet.

Die Usninsäure zerfällt, analog der Lecanorsäure, in Orcin und Kohlensäure.

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{14}}_{\text{Usninsäure.}} = \underbrace{C_{34}H_{18}O_6}_{\text{Beta-Orcin.}} + 4\,CO_2.$$

Zur Darstellung des Beta-Orcins wird Usninsäure mit Baryt- oder Kalkwasser gekocht, nach dem Erkalten die überschüssige Base aus dem Filtrat mit Kohlensäure gefällt, und die von dem gefällten kohlensauren Alkali abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft; aus dem Rückstand zieht Aether das Beta-Orcin aus, und beim Verdampfen des Aethers schiefst es in gelblichen Krystallen an.

Vortheilhafter ist es, die Usninsäure der trockenen Destillation zu unterwerfen; dabei setzen sich im Halse der Retorte grofse gelbe Krystalle von Beta-Orcin ab; und die braune Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage sammelt, enthält auch noch davon gelöst. Diese Masse wird nun wiederholt mit Wasser ausgekocht; die wässerigen Lösungen werden zur Syrupsdicke eingedampft und ruhig hingestellt, worauf sich nach einigen Tagen Krystalle von unreinem Beta-Orcin abscheiden. Diese werden zwischen Fliefspapier wiederholt abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Um gröfsere Krystalle zu erhalten, kann das Beta-Orcin dann noch aus schwachem Spiritus krystallisirt werden, wobei sich, wenn der Spiritus nicht zu stark ist, Krystalle von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll Länge bilden.

Das Beta-Orcin krystallisirt in Prismen, welche dem quadratischen System angehören; die Krystalle nehmen im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht ab. Es löst sich in kaltem Wasser, aber weniger leicht als Alpha-Orcin; in siedendem Wasser, in Alkohol oder Aether ist es leicht löslich; die Lösungen schmecken süfslich und sind neutral.

Im Wasserbade auf 100° erwärmt, nimmt das Orcin fortwährend an Gewicht ab, indem sich hierbei etwas Orcin selbst verflüchtigt, so dass nach 4 Wochen, wenn der Gewichtsverlust schon 30 Proc. beträgt, das Gewicht doch noch fortwährend sich verringert.

Bei 109° schmilzt das Beta-Orcin noch nicht, und es bleibt auch bei dieser Temperatur noch ungefärbt; dadurch unterscheidet es sich vom Alpha-Orcin; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Rückstand zu hinterlassen. Rasch an der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht und brennt mit rufsender Flamme.

Die Lösungen von neutralem Kupfer-, Eisen-, Silber- und Bleisalz fällen das Orcin nicht; nur basisch-essigsaures Blei fällt es; der weifse Niederschlag löst sich leicht im überschüssigen Bleiessig und färbt sich durch Oxydation an der Luft so schnell roth, dass sich aus dieser Verbindung das Atomgewicht des Beta-Orcins nicht bestimmen lässt.

Durch Zusatz von unterchlorigsaurem Kalk wird selbst eine geringe Menge Beta-Orcin stark roth gefärbt, während das Alpha-Orcin mehr purpurroth wird. Bleibt das Orcin längere Zeit mit reinem oder kohlensaurem Kali in Berührung, so bildet sich eine purpurrothe Lö-

sung, die durch Kochen mit reinem Kali zerstört wird. Der Einwirkung von Ammoniak und Luft ausgesetzt, färbt das Beta-Orcin sich bald blutroth, welche Farbe nach und nach dunkler wird; diese Farbe ist etwas verschieden von der mehr rothbraunen, welche das Alpha-Orcin unter ähnlichen Umständen annimmt. *Fe.*

Orcinzucker nannte Berzelius ursprünglich das Orcin wegen seines süfsen Geschmack. *Fe.*

Orellin s. Orlean.

Oreoselon nennen Schnedermann und Winckler ein Zersetzungsproduct des Athamantins, welches in diesem eine ähnliche Rolle spielt, wie das Glycerin in den Fetten. Ueber die Darstellung desselben vergl. den Art. Athamantin. Zusammensetzung: $C_{14} H_5 O_3$.

Das Oreoselon bleibt nach vollendeter Einwirkung der Salzsäure auf das Athamantin als eine amorphe, poröse Masse von grauweifser Farbe zurück. Aus einer im Sieden gesättigten Auflösung in Alkohol schiefst es in warzenförmigen Massen an, welche sich an die Gefäfswände absetzen und aus concentrischen Anhäufungen feiner Krystallnadeln bestehen. Am schönsten wird es erhalten, wenn man die auf dem Sandbade stark concentrirte Lösung mit demselben langsam erkalten lässt; es bildet dann lockere, blumenkohlähnliche Massen, in denen man unter der Loupe feine, biegsame, kugelig gruppirte Nadeln bemerkt. Durch Waschen mit Alkohol wird es weifser und von anhängendem Athamantin befreit, doch behält es meistens eine schwach gelbliche Farbe, was theils von dem Athamanthin herrühren mag, welches nicht leicht ganz rein zu erhalten ist, theils von einer geringen, bei dem Verdunsten der Lösung eintretenden Zersetzung, welche sich durch das Dunkelwerden derselben zu erkennen giebt.

Das Oreoselon ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser. In Aether ist es in demselben Maafse und mit derselben gelblichen Färbung löslich wie in Alkohol. Ammoniak und verdünnte Kalilauge färben das Oreoselon gelb und lösen davon eine Kleinigkeit mit lebhaft gelber Farbe auf. Heifse concentrirte Kalilauge löst es fast ganz zu einer braunen Flüssigkeit auf. Säuren bewirken in diesen Lösungen einen gelblich weifsen Niederschlag. Bei etwa $+190^0$ schmilzt das Oreoselon zu einem gelben, klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer bernsteingelben, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen wird es zersetzt und verkohlt. Man bemerkt bei diesem Schmelzen einen schwach brenzlichen Geruch, jedoch keine bemerkliche Gewichtsabnahme. Demnach scheint das Oreoselon ohne Zersetzung schmelzbar zu seyn, indess hat es nach dem Schmelzen seine Krystallisirbarkeit verloren und scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösungen in gelben Tröpfchen aus. *Wp.*

Organische Chemie. Der eigenthümliche Charakter derjenigen chemischen Stoffe, die von den Organen der Thier- und Pflanzenwelt gebildet werden, und das Misslingen früherer Versuche, sie aus ihren entfernten Bestandtheilen zusammenzusetzen, hatte zu der irrigen Vorstellung Veranlassung gegeben, dass sie einer ganz besondern, nur den lebenden, organisirten Wesen innewohnenden räthselhaften Kraft,

der sogenannten Lebenskraft, ihre Entstehung verdanken, und dass sie anderen Verbindungsgesetzen unterworfen seyen, als denjenigen, welche die unorganische Natur beherrschen. In Folge dieser Auffassung bildete die Chemie der organischen Verbindungen, zu denen man auch noch diejenigen zählte, welche sich aus den Producten des thierischen und Pflanzen-Organismus künstlich hervorbringen lassen, frühzeitig einen besonderen Zweig der allgemeinen Chemie.

Als man später fand, dass viele organische Verbindungen auch auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren Elementen zusammengesetzt werden können, wozu Wöhler im Jahre 1828 durch die Entdeckung der künstlichen Bereitung des Harnstoffs den ersten Beweis lieferte, erwies sich die auf obiger Basis beruhende Unterscheidung zwischen organischen und unorganischen Verbindungen als unhaltbar.

Da aber die ganz eigenthümliche chemische Natur, wodurch sich fast sämmtliche Körper organischen Ursprungs vor den unorganischen Stoffen auszeichnen, namentlich ihre complicirtere Zusammensetzung und die verhältnissmäfsig leichtere Zersetzbarkeit derselben, die sich z. B. in den Gährungs- und Verwesungserscheinungen Kund giebt, und bei Anwendung höherer Temperaturen mit dem Verkohlungsprocess endigt, dieselben auch fernerhin von den unorganischen Verbindungen getrennt zu behandeln forderte, so sah man sich gezwungen, nach anderen wesentlichen Unterscheidungsmerkmalen der organischen und unorganischen chemischen Körper zu suchen, um damit ein neues Classificationsprincip zu begründen. Die Erfahrung, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale vorhanden sind, welche darin dieselbe Rolle spielen, wie die einfachen Elemente der unorganischen Chemie veranlassten zuerst Liebig die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale zu definiren. Gegen diese Definition lässt sich einwenden, dass man erst von einer verhältnissmäfsig geringen Anzahl organischer Körper die zusammengesetzten Radicale kennt oder auch nur hypothetisch voraussetzen kann, während man über die näheren Bestandtheile der meisten Stoffe organischen Ursprungs nicht einmal eine entfernte Vermuthung zu hegen im Stande ist, und dass es demnach ungewiss bleibt, ob in allen zusammengesetzte Radicale enthalten sind. Gröfseres Gewicht jedoch hat die Thatsache, dass es zusammengesetzte Radicale giebt, wie Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Untersalpetersäure und schweflige Säure, die in vielen organischen Verbindungen die Rolle einfacher Elemente spielen, die man aber demungeachtet ohne die gröfste Inconvenienz der unorganischen Chemie nicht entreifsen kann.

Wenn man übrigens die Erfahrung zu Hülfe nimmt, dass alle Verbindungen organischen Ursprungs Kohlenstoff enthalten, so kann man die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale definiren, wodurch die genannten kohlenstofffreien zusammengesetzten Radicale der unorganischen Chemie, der sie angehören, wieder anheimfallen.

Gmelin bezeichnet in seinem Handbuch als Gegenstand der organischen Chemie die Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Aequivalent Kohlenstoff enthalten. Da indess eine natürliche Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen überhaupt nicht existirt, und nicht mehr angenommen werden kann, seitdem man weifs, dass beide den nämlichen Verbindungsgesetzen unterworfen sind, und

da demnach, wenn man sie scheiden will, eine künstliche und willkürliche Grenzlinie gezogen werden muss, so erscheint es am einfachsten, die organische Chemie geradezu die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu nennen, und nur einige wenige, nämlich die einfachsten Kohlenstoffverbindungen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Carbaminsäure aus Gründen der Zweckmäfsigkeit der unorganischen Chemie zu überweisen.

Es hat demnach, wie man auch die organische Chemie gegenwärtig definiren möge, das Wort »organisch« seine ursprüngliche Bedeutung verloren, und würde gewiss schon längst nicht mehr gebräuchlich seyn, wenn es sich nicht in der Wissenschaft eingebürgert hätte. Man mag deshalb immerhin die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, oder der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale, organische Chemie nennen, wenn man sich nur von dem Vorurtheil frei macht, als stände das eigentliche organische Leben mit dem Gegenstande der organischen Chemie in nothwendiger Beziehung. Was man früher als die Aufgabe der organischen Chemie betrachtete, ist gegenwärtig die der physiologischen Chemie geworden. Man hat deshalb streng zu unterscheiden zwischen organischen Körpern im obigen chemischen Sinne, und denen, welche den Gegenstand der Physiologie ausmachen. Dem Physiologen haben diese Worte nur insofern eine Bedeutung, als damit ein Product, erzeugt durch den Organismus der lebenden Wesen bezeichnet wird; dem Chemiker kommt es auf den Ursprung weniger an, als auf die chemische Natur derselben. Die Frage nach der Constitution der chemischen Verbindungen, gleichgültig welchen Ursprungs sie sind, oder welche Verwendung sie finden, steht für diesen zunächst im Vordergrunde.

Um diese Aufgabe zu lösen, studirt der Chemiker die mannigfachen Veränderungen, welche z. B. die Weinsäure oder der Zucker durch chemische Agentien (in weitester Bedeutung) erleiden, während der Physiolog, die Resultate der Chemie benutzend, hauptsächlich das Studium der Metamorphosen, welche jene und ähnliche Körper unter dem Einflusse der sogenannten Lebensthätigkeit erleiden, zum Gegenstande seiner Untersuchungen zu machen hat. Wie die Wurzelfaser aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, welche ihr die Bodenfeuchtigkeit darbietet, Stärke, Zucker, Albumin bildet, welche chemische Veränderungen die Pflanzensäfte bei ihrem Durchgange durch die verschiedenen Zellensysteme allmälig weiter erleiden, und welche Functionen überhaupt hierbei die einzelnen Organe des Thier- und Pflanzenkörpers ausüben, diese und ähnliche Fragen zu beantworten, ist Aufgabe der chemischen Physiologie. Das Blut, der Harn, die Galle bilden daher wichtige Capitel in der Thierphysiologie; für die reine Chemie haben sie blofs ein zufälliges Interesse und nur insofern Bedeutung, als sie ihr das Material liefern zur Gewinnung verschiedener höchst interessanter chemischer Verbindungen, der Cholsäure, des Harnstoffs, der Harnsäure u. a. m. Jene Capitel liegen daher, genau genommen, eben so wie die grofsen Organe selbst, worin obige Secrete gebildet werden, aufser dem Bereich der reinen organischen Chemie.

Die organische Chemie steht in dieser Beziehung zu der Physiologie in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die Chemie der unorganischen Verbindungen zur Geognosie; Quarz, Feldspath und Glimmer sind wie die Cholsäure wichtige chemische Verbindungen und gehören als

solche ins Bereich der unorganischen Chemie. Aber Niemand wird darum von der Chemie der unorganischen Verbindungen über die Zusammensetzung, Entstehung und Metamorphosen des Granits, oder gar über die Rolle, welche derselbe bei der Constituirung der festen Erdrinde spielt, Aufschluss erwarten.

Die Bezeichnung organische Elemente stammt aus derjenigen Zeit, wo man glaubte, dass nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die wesentlichen Bestandtheile der Organe und deren Producte seyen, und wo man die sogenannten unorganischen Aschenbestandtheile, welche beim Verbrennen organischer Materien zurückbleiben, für unwesentlich hielt. Obgleich man gegenwärtig weifs, dass diese letzteren für die Entwickelung und Erhaltung jedes organisirten Wesens nicht minder nothwendig sind als jene, so hat man doch den Ausdruck »organische Elemente« zur Bezeichnung jener vier Grundstoffe nicht nur in der Physiologie, sondern auch in der organischen Chemie immer noch beibehalten. Für letztere namentlich hat dieselbe, genau genommen, um so weniger Werth, als mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sämmtliche Elemente constituirende Bestandtheile chemisch-organischer Verbindungen oder vielmehr der organischen Radicale ausmachen können, wie dies gegenwärtig bereits von Arsenik, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium u. a. nachgewiesen ist.

Dem Gebrauch des Ausdrucks »organische Elemente« entsprechend, nennen die Chemiker »organische Analyse« die Methoden, den Gehalt einer Verbindung an obigen vier Elementen zu bestimmen, während die chemischen Physiologen damit die Trennung und Bestimmung der verschiedenen Gemengtheile eines Organs oder deren Producte z. B. des Bluts, Harns, bezeichnen. *H. K.*

Organische Analyse s. Analyse Suppl.

Origanumöl, ein flüchtiges Oel, wird aus dem blühenden Kraut von *Origanum vulgare* durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach Zeller[1]) ist es dünnflüssig, schwachgelblich, von mildem gewürzhaften, nicht brennenden Geschmack, ohne Reaction auf Lackmus; bei 18° besitzt es ein specif. Gewicht von 0,874; mit Jod fulminirt es lebhaft, unter Bildung eines dunklen Harzrückstandes; mit kalter Salpetersäure färbt es sich bräunlich roth, verharzt aber beim Erwärmen mit stürmischer Reaction; mit engl. Schwefelsäure färbt es sich blutroth und verändert sich in der Wärme nicht weiter; eine schwefelsaure Lösung von doppelt-chromsaurem Kali reducirt es allmälig unter röthlich gelbbrauner Färbung. Durch Sandelroth wird es kaum gefärbt, durch Brennspiritus wie auch durch weingeistige Kalilösung sehr wenig gelöst, in jedem Verhältniss durch absoluten Alkohol.

Durch wiederholte Destillation erhielt Kane[2]) aus dem rohen Oel in grofser Menge ein farbloses Oel, das bei 161° siedete, ein specif. Gewicht von 0,867 besafs, ausgezeichnet nach der Mutterpflanze roch und im Mittel von 4 Analysen aus 85,14 Proc. Kohlenstoff, 11,42 Proc. Wasserstoff und 3,44 Proc. Sauerstoff bestand.

Das bei 173° übergehende Oel gab 83,3 Proc. Kohlenstoff, 10,8

---

[1]) Jahrb. für prakt. Pharmacie XXIV, S. 225 (Landau 1852).
[2]) Journ. für prakt. Chemie XV, S. 155.

Proc. Wasserstoff und 5,9 Proc. Sauerstoff. Mit Zugrundelegung der alten Atomgewichte drückte Kane die Zusammensetzung des Oels durch die Formel $C_{50} H_{40} O$ aus; nach den neueren Atomgewichten müsste dem Oel die Formel $C_{100} H_{80} O_3 = 7 C_{10} H_8 + 3 C_{10} H_8 O$ gegeben werden. *Ml.*

Orlean (*Terra orellana*, *Oriana*, *Uruku*, *Orenetto*, *Ornotto*, *Attala*, *Attalo*, *Achiotti*, *Anatta*, *Anotto* sind weniger gebräuchliche Namen, *Roucou* ist der gewöhnliche französische Name; ist ein gelber Pflanzenfarbstoff von harzartiger oder wachsartiger Natur, welcher sich in den Früchten von *Bixa orellana* findet. Derselbe Farbstoff oder ein sehr ähnlicher ist, nach Braconnot, in den Spargelbeeren, in den gelben Möhren, dem Bittersüfs und in der Kürbisfrucht enthalten. Nach Kerndt ist der Farbstoff der Spargelbeere wenigstens nicht identisch mit dem Orlean, ihm aber sehr ähnlich.

Der Baum *Bixa orellana*, von welchem der Farbstoff erhalten wird, wächst sehr häufig an den Ufern des Amazonenstromes, welcher Fluss seinen früheren Namen *Orellana* auf den Baum übertrug; er wächst in Südamerika, und wird in französisch Guyana besonders auch auf Cayenne cultivirt. Die besseren Sorten Orlean kommen aus Südamerika, besonders aus den französischen Colonien, geringere Sorten werden von Ostindien eingeführt.

Der Orleanbaum, *Bixa orellana*, gehört zur Familie der *Liliaceen*, er wird 15 bis 20 Fufs hoch, und trägt im dritten Jahr schon am reichsten Früchte, während er nach dieser Zeit degenerirt, und, wenn 10 Jahre alt, keine lohnenden Ernten mehr giebt. Der Baum giebt jährlich zwei Ernten. Die mit Dornen besetzten Samenkapseln zerplatzen, wenn sie reif sind, leicht schon bei gelindem Druck zwischen den Fingern; sie enthalten 30 bis 40 erbsenförmige Samenkörner, die mit einer schönen rothen teigartigen Masse überzogen sind, welche wachsartige Substanz den Farbstoff enthält.

Die Eingeborenen Südamerikas sollen diesen Farbstoff zum Gelbfärben des Körpers anwenden, wozu sie den Orleanfarbstoff in Oel vertheilen, indem sie die Samenkörner zwischen den mit Karapaöl bestrichenen Händen zerreiben; die Farbstoffe werden vom Oel aufgenommen; es bildet sich ein gefärbter Teig, der von den Händen abgeschabt und aufbewahrt wird. Dieser von den Eingebornen bereitete Orlean, *Anotto*, ist von schönerer und lebhafterer Farbe als der für den europäischen Markt dargestellte.

Der gewöhnliche Orlean wird so erhalten, dass die Samen mit dem anhängenden Mark aus den Hülsen geschabt und zerstofsen in hölzernen Kufen mit Wasser übergossen werden, und damit stehen, bis sich eine Art Gährung einstellt; das Wasser wird nach einiger Zeit aufgerührt, das Flüssige abgegossen, und der Rückstand noch einige Mal mit Wasser behandelt, so lange sich noch Farbstoff aufschlemmt. Alles Wasser wird zuletzt durch ein grobes Sieb gegossen, um die gröberen Samentheile zurückzuhalten, während der Farbstoff in fein vertheilten Flocken mit dem Wasser abfliefst.

Nachdem das Wasser sich klar abgesetzt hat, wird der Bodensatz gesammelt, für sich bei schwachem Feuer zur Teigconsistenz abgedampft, und darauf in 7 bis 8 Zoll dicken Schichten an freier Luft getrocknet, oder im Schatten, da die Sonne die Farbe schwärzt.

Nach Leblond ist das Stofsen des Samens und das Gährenlassen für die Farbe nachtheilig; er stellt den Orlean dar, indem er die Samenkörner nur in Wasser abwäscht, so lange sich noch von dem Farbstoff aufschlämmt. Der hierbei sich absetzende Orlean soll viel mehr Farbstoff enthalten, als der gewöhnliche.

Zuweilen werden auch die Samenkörner in heifsem Wasser gerieben, bis sich der Farbstoff im Wasser aufweicht, oder sie werden mit Wasser gekocht, worauf sich beim Erkalten die Farbe absetzt.

Der Orleanteig kommt in runden oder viereckigen Stücken von 2 oder 3 Pfund Schwere zu uns; die feinste Sorte in kleinen Kuchen von etwa 2 Zoll Durchmesser. Die Kuchen sind meistens in Bananen- oder Schilfblätter eingewickelt.

Ein guter Orlean bildet eine gleichförmige, nicht zu weiche teigige Masse, die sich salbenartig anfühlt; er ist ohne Geschmack, und zeigt einen veilchen- oder möhrenartigen Geruch; seine Farbe ist äufserlich bräunlichroth, im Inneren der Kuchen ist die Farbe heller, und lebhafter; auf Papier gestrichen giebt der Orlean einen dunkelrothen Fleck.

Es kommt häufig geringer oder verfälschter Orlean im Handel vor, dieser ist sehr weich, schmierig, von wenig lebhafter Farbe, oft schimmlig; er zeigt einen fauligen urinösen Geruch, indem er meistens, um ihm eine lebhafte Farbe zu geben, mit Urin angefeuchtet wird; die Masse zeigt sich oft auch nicht gleichförmig, sondern lässt zwischen den Fingern einzelne härtere Körner erkennen; diese rühren meist wohl von absichtlichen Beimengungen her, denn es finden sich nicht leicht so häufige Verfälschungen bei einer andern Substanz, wie bei dem Orlean.

Als gewöhnliche Beimengungen finden sich Bolus, Ziegelmehl, Oker u. dgl.; diese lassen sich schon aus der Menge der Asche erkennen. Echter bei 100° getrockneter Orlean hinterlässt nicht mehr als 8 bis 11, höchstens 13 Procent Asche; ein stärkerer Rückstand lässt auf Verfälschung schliefsen. Der Orlean des Handels hinterlässt zuweilen $^1/_4$ bis $^3/_4$ seines Gewichtes (im trockenem Zustande) an Asche.

Der Orlean ist aber auch nicht immer gleich reich an Farbstoffen; um ihn in dieser Hinsicht zu untersuchen, kann man ihn in alkalischer Lauge lösen; die Flüssigkeit wird mit überschüssiger Säure versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Vergleichungsweise lässt sich das Färbevermögen mehrerer Orleansorten durch ein Probefärben ermitteln. Je 1 Thl. Orlean, $1^1/_3$ Pottasche und 56 Wasser werden bis zum Sieden erhitzt; darauf werden in jedes Bad 400 Thle. gebleichtes Baumwollengarn gebracht und 15 Minuten lang damit gekocht; man lässt das Garn dann noch 1 Stunde in der Flüssigkeit, wäscht es aus und trocknet es. Die Intensität der Farbe lässt auf die Güte des Orleans schliefsen.

Der Orlean gehört seiner chemischen Natur nach zu den harzig fettigen Substanzen; er löst sich kaum in kaltem Wasser, welches sich davon schwach hellgelb färbt; in kochendem Wasser vertheilt er sich vollständig, ohne eigentliche Lösung, zu einer trüben gelblichrothen Flüssigkeit von widrigem Geruch und Geschmack, die sich lange hält ohne in Gährung überzugehen.

In Weingeist löst der Orlean sich gröfstentheils, und giebt eine weinrothe oder dunkelrothe, etwas gelbliche Lösung; er löst sich ebenso

in Aether; die Lösungen reagiren schwach sauer. Terpentinöl und andere flüchtige Oele, so wie die fetten Oele lösen den Orlean zum Theil mit goldgelber Farbe.

Die fixen reinen und kohlensauren Alkalien lösen den Farbstoff des Orleans leicht zu einer klaren, lebhaft gefärbten, röthlich gelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren den Farbstoff fällen. Ammoniak löst den Farbstoff weniger leicht, die Lösung ist heller. Alaun fällt die alkalische Lösung des Orleans dunkelziegelroth, Eisenvitriol: morgenroth; Kupfervitriol: gelblichbraun; Mangansalze: hellziegelroth; Zinnchlorür: morgenroth; essigsaures Blei: hellziegelroth.

Wird Orlean mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig gemengt, so geht die Farbe aus der gelben in die rothe, und zuletzt in Indigblau über; diese Reaction unterscheidet den Orlean von anderen gelben Pflanzenfarbstoffen. Salzsäure macht die Farbe des Orleans zuerst kirschroth, dann blutroth, zuletzt ziegelroth. Chlor entfärbt die alkoholische Lösung des Orleans schnell. Durch Einwirkung des directen Sonnenlichtes verändert sich die Orleanfarbe noch leichter als durch Chlor. Salpetersäure färbt den Orlean zuerst grün, dann gelb; beim Erhitzen findet eine vollständige Zerstörung statt; für sich erhitzt, wird der Orlean weich und entzündet sich bei höherer Temperatur.

Die Farbstoffe des Orleans sind noch nicht genau untersucht; Chevreul hatte angegeben, dass darin zwei Farbstoffe enthalten seyen, ein gelber in Wasser und Weingeist löslicher, das Orellin, und ein rother Farbstoff, das Bixin, welcher sich kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist oder Aether löst. Eine Untersuchung von John giebt als Bestandtheile des Orleans an:

28,0 harzigen Farbstoff,
20,0 extractiven Farbstoff,
32,0 Pflanzenschleim und Extractivstoffe, Säuren etc.,
20,0 Holzfaser.

Nach der Angabe von Preisser ist der rothe Farbstoff ein stickstoffhaltiger Stoff, das Bixeïn (siehe Bixin im Supplement S. 558), wie weit diese Angabe richtig ist, weifs man nicht.

Nach einer neueren Untersuchung von Kerndt[1]) sind die Farbstoffe der Spargelbeeren und des Orleans nicht identisch, haben jedoch grofse Aehnlichkeit, indem der gelbe Farbstoff des Orleans, das Orellin, dem gelben Farbstoff der Spargelbeeren, dem Chrysoidin, und der rothe Farbstoff des Orleans, das Bixin, dem rothen Farbstoff in den Spargelbeeren, dem Eoïdin, analog ist. Das Bixin ist, nach Kerndt, $C_{16}H_{13}O_2$; das Eoïdin ist nach seinen Angaben $C_{24}H_{22}O_3$, was nahe das $1^1/_2$fache der Formel des Bixin ist $= C_{16}H_{13}O_2 \times 1^1/_2 = C_{24}H_{19}{}^1/_2O_3$; bei der Schwierigkeit, solche Substanzen wie diese Farbstoffe, die amorph sind und keine bestimmten Verbindungen geben, rein zu erhalten, ist die Differenz in den Analysen der beiden Farbstoffe nicht grofs genug, um als Beweis ihrer Verschiedenheit dienen zu können.

Um die Unreinigkeiten des Orleans und auch den gelben Farbstoff zu entfernen, wird der Orlean mit Wasser wiederholt in einem hohen Cylinderglase aufgerührt, wobei sich die reinen Flocken der Farbstoffe langsamer absetzen; sobald sie sich vollständig zu Boden gesetzt haben,

---

[1]) Dissertatio de fructibus asparagi et bixae orellanae, Lipsiae 1849. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1849, S. 457.

wird der Absatz mit Wasser abgewaschen, so lange dieses sich noch gelb färbt, und dann getrocknet. Bleibt der feuchte Niederschlag längere Zeit mit der Luft in Berührung, so färbt sich das Wasser bei neuem Aufguss wieder gelb, indem möglicherweise, nach Kerndt, der gelbe Farbstoff hier durch Oxydation des rothen Farbstoffs sich von Neuem bildet. Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in einem Kolben mit Weingeist ausgekocht, und die erhaltene weinrothe Lösung im Wasserbade abgedampft, der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgegossen und abdestillirt. Der hierbei bleibende Rückstand wird von Neuem in wenig Weingeist gelöst, und diese Lösung einer starken Winterkälte ausgesetzt, wobei sich die Unreinigkeiten absetzen sollen. Die weingeistige Lösung wird dann mit Essigsäure gefällt, und der entstandene weiche Niederschlag bei gelinder Wärme ausgetrocknet.

Das Bixin ist eine rothe amorphe Masse, löslich in Weingeist und Aether, es zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Eoïdin, ist aber schwerer schmelzbar und leichter löslich in Weingeist oder Aether. Durch Schwefelsäure wird es blau gefärbt, in Kalilauge löst es sich, bei längerem Stehen dieser Lösung wird es zersetzt, indem sich verschiedenartige neue Producte bilden. Das Bixin bildet mit den Basen keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung.

Der Orlean dient hauptsächlich zum Holzfärben, zum Färben von Firnissen (Goldfirniss), von Oelen und Fetten, namentlich zum Färben der Butter und des Käses (Käse von Chester), so wie von Confitüren und dergl. Man braucht den Orlean auch für Wasser- und Oelfarben, die Farbe ist aber wenig dauerhaft. Die Caraiben brauchen den Orlean theils als Schminke, theils als Schutzmittel für die Haut gegen den Stich von Insecten.

Beim Färben von Geweben wendet man den Orlean wenig an, hauptsächlich für Seide, zuweilen auch für Baumwolle und Leinen, selten für Wolle. Die Farbe verbindet sich freilich ohne Beize mit den genannten Gewebsfasern, sie widersteht aber nicht der Einwirkung des Lichtes; sie hält sich jedoch ziemlich gut beim Behandeln mit Seife oder mit Säuren, und sie wird von Chlor bei weitem nicht so leicht verändert wie manche andere Pflanzenfarben, z. B. Krapp.

Man färbt mit Orlean röthlichgelbe Farbentöne. Auf Seide ist die Farbe lebhaft und glänzend. Man nimmt zum Orangegelb gewöhnlich eine alkalische Abkochung des Orleans, färbt die Stoffe in dem 30° bis 40° warmen Bad. Soll die Farbe mehr in's Röthliche gehen, so bringt man die Seide nach dem Färben noch in ein saures Bad von Weinessig, Citronensäure oder Alaun. Zuweilen dient die Orleanfarbe auch als Grundirung zum Nüanciren oder Beleben anderer Farben, für Saflor, Fernambuk, Cochenille u. s. w.

Die Orleanfarbe muss immer im Schatten getrocknet werden.

Für Thierwolle wird der Orlean nicht verwendet, weil die Farbe zu unbeständig ist; man wendet ihn dagegen zuweilen zum Färben von Federn, Haaren u. s. w. zu Putzartikeln an.

Baumwolle und Leinen wird auch in alkalischer Orleanlösung, gewöhnlich durch Kochen darin, orangegelb gefärbt; wird die gefärbte Waare darauf in ein säuerliches Bad von Alaun oder Weinstein gebracht, so wird die Farbe mehr röthlich. Auch ein Zinnsalzbad macht die Farbe lebhafter und etwas dauerhafter.

Bisweilen wird die Baumwolle zuerst in Alaunlösung gebeizt, und dann in siedender alkalischer Lösung von Orlean ausgefärbt.

Auch Papier, Tapeten namentlich, werden mit Orlean gefärbt.

In der Türkischrothfärberei wird zuweilen in dem geschlossenen Avivirkessel etwas Orlean zugesetzt, wodurch die Farbe von Roth bis zu Hochscharlach modificirt wird.

In der Kattundruckerei wird Orlean für Farbennüancen von Chamois bis zu Hochorange gebraucht, indem mit Stärke oder Gummi verdickte alkalische Lösungen von Orlean mit den verschiedensten Zusätzen verwendet werden. *Fe.*

Orleangelb, Orellin, der in Wasser lösliche Bestandtheil des Orlean. (s. d. A.)

Orleanroth, Bixin von Kerndt, der in Weingeist und Aether lösliche Bestandtheil des Orlean (s. d. A.). *Fe.*

Orseille[1]) (Italienisch *Oricello*, Spanisch *Orchilla*, *Orchella*, im Englischen *Archyl*, oder *Archil*). Mit diesem Namen bezeichnet man einen bald mehr röthlichen, bald mehr violetten Teig, der zum Färben gebraucht, und aus verschiedenen Flechten unter Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak bei passender Temperatur erhalten wird; aber auch die Flechten, aus welchen dieser Teig bereitet wird, werden Orseille oder Färberflechte, Färbermoos genannt, und der Teig wohl *orseille en pâte.* Schon die Römer und Griechen benutzten verschiedene Flechten, um ein sehr schönes Purpur auf Wolle zu färben. Seit Jahrhunderten sind auch in Schottland, Irland, in Schweden u. s. w. Flechten zum Rothfärben angewendet. Die Kunst, die Farbe aus den Flechten darzustellen, kam erst im Anfang des 14ten Jahrhunderts wieder auf durch einen Florentiner aus deutschem Geschlecht Ferro oder Frederigo (nach Bancroft), der die Fabrikation in der Levante gelernt, und sie dann in Italien eingeführt haben soll, wozu die Flechten von dem griechischen Archipel bezogen, und auch an den Küsten des Mittelmeeres gesammelt wurden. Erst später verbreitete sich die Fabrikation in die übrigen Länder Europas, indem man die dazu nöthigen Flechten an verschiedenen Orten fand. Jetzt werden die Flechten zur Fabrikation der Orseille von sehr verschiedenen Gegenden bezogen. Man findet sie in der Auvergne und in den Pyrenäen (*parelle*), in größerer Menge und von besserer Qualität auf Corsika, in Sardinien, auf den Azoren, auf den Canarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges, welche letztere beiden Sorten besonders reich an Farbstoff sind, und hauptsächlich über Lissabon bezogen werden. In neuester Zeit werden auch vorzügliche Flechten vom Cap der guten Hoffnung, von der portugiesischen Niederlassung auf Angola und Madagascar (Angolaflechte), und von der Westküste Süd-Amerikas von Lima und Valparaiso bezogen; geringe Sorten solcher Flechten finden sich im Rhön- und Vogelsgebirge. Als die reichsten Sorten wurden früher die Flechten von den Canarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges geschätzt, jetzt namentlich die Angolaflechte und die südamerikanischen Sorten.

---

[1]) Cudbear oder Cutbear ist gleichbedeutend mit Persio, nicht mit Orseille, wie fälschlicher Weise zuweilen angeführt wird (s. Persio).

In der botanischen Bezeichnung der Flechten herrscht eine grofse Verwirrung, namentlich durch die vielen Synonyme, überdies wird eine grofse Anzahl verschiedener Flechten angewendet, es werden zuweilen gegen 200 verschiedene Arten aufgeführt; sie gehören der Linnéischen Classe der *Lichenes* an; als allgemein angewendet werden angeführt, *Lichen tartareus*, *L. deustus*, *L. parella*; *Variolaria orcina*, *V. aspergilla*, *V. dealbata*. *Roccella tinctoria*, in sehr verschiedenen Varietäten, kommt namentlich vom Cap der guten Hoffnung und von der Westküste Süd-Amerikas (nach Dr. Scouler); die Angolaflechte, welche auf Bäumen wächst, wie es die anhängenden Rindenstücke beweisen, während die meisten übrigen Flechten an Felsen wachsen, ist nach Schunck auch eine *Roccella tinctoria*, *var. fuciformis*; nach Scouler ist diese Flechte die *R. Montagnei* Betenger. Diese Flechte ist die reichhaltigste.

Die Flechten sind immer mit Stein, Erde, Holz u. s. w. gemengt, sie enthalten die Farbe nicht fertig gebildet, sondern diese bildet sich erst aus ungefärbten darin enthaltenen Stoffen, sogenannten Chromogenen, unter Einfluss von Luft, Ammoniak und Wasser. Die Menge des Chromogens ist in verschiedenen Flechten nach Art, Standort, vielleicht nach Zeit des Einsammelns sehr wechselnd; wiederholtes Feuchtwerden, namentlich mit Seewasser, soll den Gehalt verringern.

Die Fabrikation der Orseillefarbe, die Ueberführung der ungefärbten Stoffe in schön gefärbte, ist, obgleich alt, doch noch immer eine sehr empirische, und die Einzelheiten des Verfahrens werden von den Fabrikanten sehr geheim gehalten. Vor 40 Jahren schrieb Cocq in Paris zuerst über diese Fabrikation, und führte das wenige allgemein Bekannte darüber an; heute weifs man von dem Technischen wie von dem Theoretischen der Fabrikation wenig mehr als damals. Es ist keine Frage, dass eine genauere wissenschaftliche Untersuchung des Gegenstandes für die Theorie wie für die Praxis von Wichtigkeit wäre, dass es dadurch vielleicht möglich würde, schneller und sicherer zu fabriciren als jetzt; die Untersuchung des Gegenstandes ist schwierig, weil man es mit einem Gemenge verschiedener meistens sehr leicht veränderlicher Substanzen zu thun hat.

Was man über das Technische der Fabrikation weifs, ist Folgendes:

Nach dem ältern Verfahren wird die geschnittene und durch Sieben oder durch Abwaschen von Staub, Sand, Erde u. dgl. gereinigte Flechte für sich, oder nachdem sie mit Wasser unter Mühlsteinen gemahlen ist, in grofse hölzerne Kästen gebracht; diese Kästen sind von verschiedener Gröfse etwa 2 Meter lang, 0,8 Meter tief, oben 0,6 bis 0,7, am Boden 0,4 Meter weit. In einem solchen Kasten, der mit einem gut schliefsenden Deckel versehen ist, werden 100 Kilogr. Flechte mit etwa 1 20 Kilogr. Urin übergossen; es wird oft umgerührt; nach einigen Tagen wird Kalk (5 Kilogr.), Arsenik ($^1/_8$ Kilogr) und Alaun ($^1/_8$ Kilogr.) vorsichtig zugemischt. Sobald die Einwirkung lebhafter wird, muss oft, selbst alle $^1/_2$ Stunde oder Stunde, umgerührt werden. Nach einigen Tagen wird noch etwas Kalk zugesetzt, wieder gerührt, worauf denn die Masse 4 bis 6 Wochen stehen bleibt; es muss jedoch alle 6 oder 12 Stunden umgerührt werden, um den Teig mit der Luft in Berührung zu bringen.

Statt Urin mit Kalk kann man flüssiges verdünntes Ammoniak verwenden, welches man entweder durch Destillation von Urin mit Kalk

erhält, oder aus dem Steinkohlengas-Wasser. Wenn man früher ausschliefslich Urin zur Orseillefabrikation anwendete, so war der Hauptgrund zunächst der geringere Preis. Denn es ist unzweifelhaft, dass der Urin wegen des beim Faulen sich bildenden Ammoniaks verwendet, und dass der Kalk zur Entwickelung des Ammoniaks zugesetzt wird; der hierbei im Ueberschuss zugesetzte Kalk mag die Anziehung und Umwandlung der Flechtensäure (Lecanorsäure, Orsellsäure u. s. w.) in Orcin und dadurch die Farbbildung beschleunigen, doch kann er unter Umständen auch wohl schädlich wirken. Ob die weiteren Bestandtheile des Urins, ob namentlich die darin enthaltenen fermentartigen Stoffe, Schleim u. dgl., und die unorganischen Salze vortheilhaft einwirken, ist zweifelhaft; dass die Fermente durch eigentliche Fäulniss, oder durch weitergehende Zersetzung leicht einen Theil des gebildeten Farbstoffs wieder zerstören können, ist wenigstens sehr möglich, und der Zusatz, bei der älteren Fabrikationsmethode, von Alaun, Arsenik, Zinnsalz u. s. w., und selbst Quecksilberoxyd, soll wohl nur der Fäulniss entgegenwirken. Alaun und Zinnsalz haben aber den Nachtheil, dass sie einen Theil des Farbstoffs selbst binden, und daher die Farbe geringhaltiger machen.

In neuerer Zeit wird die gemahlene Flechte in Kästen, wie die erwähnten, mit Ammoniak befeuchtet und bleibt damit unter Umrühren von 12 zu 12 Stunden 3 bis 4 Wochen in Berührung, bis der Farbstoff hinlänglich sich gebildet hat. Die Details der Fabrikation, die Mengenverhältnisse der Gemengtheile, die sonstigen Zusätze, die Temperatur, bei welcher die Operation vorgenommen wird, werden von den Fabrikanten als Geheimniss behandelt. Nach englischen Angaben wird 1 Theil gemahlene Flechte mit 5 Theilen flüssigem Ammoniak (von 0,97 specif. Gewicht, übergossen, die Masse bleibt damit unter öfterem Umrühren in bedeckten Gefässen an einem mäfsig warmen Ort 3 bis 4 Wochen in Berührung. Zuweilen soll noch Kalk zugesetzt werden, welcher Zusatz vielleicht die Umwandlung der Flechtensäuren in Orcin, und daher die Bildung des Farbstoffs erleichtert und begünstigt.

Dass die Nebenumstände, Mengenverhältnisse, Zusätze, namentlich die Temperatur des Locales von wesentlichem Einfluss auf die Bildung des Farbstoffs sind, kann nicht bezweifelt werden, jedoch influiren auf den Process der Farbstoffbildung wahrscheinlich noch manche nicht gehörig erkannte Umstände, so dass der Fabrikant den Erfolg nicht in seiner Gewalt hat, sondern unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Producte erhält. Ueberhaupt bedarf diese Fabrikation noch sehr der genaueren Erforschung, um ihr eine feste wissenschaftliche Base geben zu können, denn der bisherige Betrieb ist rein empirisch, er ist im Wesentlichen wohl derselbe, wie er seit Jahrhunderten betrieben ist, mit der einzigen Veränderung, dass statt des Urins Ammoniak genommen wird, seitdem es wohlfeil genug ist; einzelne Fabrikanten behaupten freilich, dass sie für manche Nüancen den Urin nicht entbehren können, eine Behauptung, die aber um so mehr bewiesen werden muss, da nach anderen Angaben mit reinem Ammoniak die schönsten Farben erhalten werden.

In neuerer Zeit sind hinsichtlich dieser Fabrikation zwei Vorschläge gemacht; Robinson schlägt vor, den Teig von Flechten mit Ammoniak wiederholt durch einen Cylinder zu treiben, dessen Boden

durchlöchert ist, um die Masse auf diese Weise mit der Luft in die innigste Berührung zu bringen[1]).

Chaudois[2]) will zuerst die Pflanzen mit Wasser ausziehen, und dann dieses Extract mit Ammoniak oder Urin wie gewöhnlich behandeln. Beide Vorschläge bedürfen wohl erst der praktischen Prüfung, ehe man sie unbedingt als Verbesserungen bezeichnen kann.

Der Teig, wie er in den Standen durch die Behandlung der Flechten mit Ammoniak entsteht, ist die fertige Orseille, *orseille en pâte*, von der man in Frankreich zuweilen zwei Hauptsorten, *orseille de mèr* (*ors. des îles, ors. des canaries, ors. des herbes*) — und *orseille de terre* (*ors. de Lyon, ors. d'Auvergne*) unterscheidet, die erste reichere Farbe soll hauptsächlich aus *Roccella tinctoria* dargestellt werden, die zweite aus inländischen Flechten, *Variolaria orcina* u. a.

Die Orseille ist verschieden reich an Farbstoff, je nach den verwendeten Flechten und der Art der Behandlung, sie enthält aufserdem auch die unlöslichen Bestandtheile der Flechten, Holzfaser, Salze u. dgl. Man kann diese unlöslichen Bestandtheile dadurch trennen, dass man den Teig mit Wasser auszieht, wobei die Farbstoffe sich lösen, und dass man die Lösung bei niedriger Temperatur, am besten in einem Vacuumapparat, wie er in den Zuckersiedereien im Gebrauch ist, bis zur Syrupsconsistenz eindampft; dieses Extract wird als Orseille-Extract, Orseillecarmin, bezeichnet; 2 Pfund Orseille giebt etwa 1 Pfund Extract.

Orseille ist ein Gemenge verschiedener Farbstoffe, vielleicht verschieden nach den zur Bereitung verwendeten Flechten, und verschieden nach der Behandlung, namentlich auch verschieden nach dem Stadium der Umsetzung; denn in der Masse findet offenbar eine fortschreitende Umänderung statt; es ist Thatsache, dass die Orseille im ersten Jahre reicher an Farbstoff wird, nach 2 oder 3 Jahren aber bedeutend abnimmt.

Kane hat die Orseille in der Art untersucht, dass er sie, mit wenig Salzsäure angesäuert, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, dann die trockene Masse mit Weingeist extrahirt, bis dieser sich kaum noch färbt; der hierbei bleibende in Alkohol unlösliche Rückstand enthält neben Holzfaser und anderen unlöslichen Substanzen eine gefärbte Substanz, das Azoerythrin.

Die alkoholische Lösung abgedampft, mit wenig Wasser behandelt, und dann getrocknet und mit Aether ausgezogen, hinterlässt Orceïn, während in dem Aether Erythroleïnsäure mit etwas Erythroleïn sich löst. Diese Substanzen sind noch nicht in der Reinheit erhalten, um über ihre Zusammensetzung und Entstehung mit Sicherheit urtheilen zu können. Kane giebt darüber Folgendes an:

Wird die mit Salzsäure angesäuerte und wieder getrocknete Orseille mit Alkohol wiederholt ausgezogen, der Rückstand sodann mehrere Mal mit Wasser ausgekocht, so färbt sich das Wasser bei der ersten Abkochung noch etwas roth von wenig Orceïn, die späteren Abkochungen sind gelb, und beim Verdampfen derselben bleibt eine gelbe, nicht näher untersuchte Substanz. Der in Alkohol und in Wasser unlösliche Rückstand enthält Holzfaser, erdige Substanzen, und ein rothes

---

[1]) Polytechn. Journ. von Dingler CXVI, S. 248.
[2]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 42.

Pigment, welches in verdünnter Kalilauge gelöst wird; die so erhaltene weinrothe Lösung wird mit Säure neutralisirt, und die klar bleibende Flüssigkeit eingedampft; aus dem trockenen Rückstand löst Wasser das Kalisalz auf, während das rothe Pigment, das Azoerythrin von Kane, zurückbleibt. Die Menge desselben ist nur gering.

Die Zusammensetzung des Azoerythrin ist, nach Kane, $C_{22}H_{19}NO_{22}$; nach den von ihm bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten berechnet sich noch besser die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$ [1]). Die Entstehung des Azoerythrins aus Erythrinsäure, $HO.C_{20}H_{10}O_9$ [2]), erklärt sich dann durch Aufnahme der Bestandtheile des Ammoniaks des Wassers und der Luft:

$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_{10}}_{\text{Erythrinsäure}} + NH_3 + 3HO + 7O = \underbrace{C_{20}H_{17}NO_{20}}_{\text{Azoerythrin.}}$$

Entsteht das Azoerythrin aus dem Pikroerythrin ($C_{20}H_{13}O_{12}$) [3]), so ist seine Bildung analog wie aus Erythrinsäure, denn das Pikroerythrin unterscheidet sich von dieser Säure nur dadurch, dass es noch die Elemente von 2 Aeq. Wasser enthält.

Das Azoerythrin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, es löst sich mit weinrother Farbe in alkalischen Flüssigkeiten; ist die Lösung blau oder violett, so enthält sie Azolitmin (s. Lackmus). Die alkalische Lösung wird nicht durch Säure gefällt, nach dem Abdampfen bleibt das Azoerythrin als in Wasser unlöslich wieder zurück.

Wird die alkalische Lösung des Azoerythrin mit Säure nahezu neutralisirt, so entstehen auf Zusatz von Metallsalzen bräunlichrothe Niederschläge; Bleiessig giebt einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung $3PbO.C_{20}H_{17}NO_{20}$ ist.

Die alkoholische Lösung der Orseille giebt beim Abdampfen eine carmoisinrothe Masse, diese wird zuerst mit wenig Wasser ausgezogen, um etwas Salmiak zu entfernen; der getrocknete Rückstand wird mit Aether behandelt, wobei dann das Orceïn zurückbleibt (s. d. A. Orceïn).

Die rothe ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine halbflüssige ölige Masse, aus der sich bei längerem Stehen noch etwas Orceïn zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird dann in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung abgegossen, und zuletzt bei 100° getrocknet. Es bleibt dann die Erythroleinsäure als eine carmoisinrothe, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige ölige Substanz zurück.

Die Erythroleinsäure ist, nach Kane, $C_{26}H_{22}O_8$; seine Resultate (63,8 Kohlenstoff; 9,3 Wasserstoff), umgerechnet nach $C = 75$ und $H = 12,5$, passen zu der Formel $C_{16}H_{14}O_5$ (64,0 Kohlenstoff und 9,3 Wasserstoff). Diese Säure enthält einen sauerstoffärmeren Körper, Erythrolein nach Kane, beigemengt, welcher nach der Analyse von Liebig $C_{16}H_{14}O_4$ ist.

---

[1]) Kane fand ($C = 75$, $H = 12,5$) 38,3 Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff, und auf 1 Aeq. Stickstoff 20 bis 21,8 Aeq. Kohlenstoff; die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$ verlangt 38,6 Kohlenstoff und 5,4 Wasserstoff.

[2]) Die Formel von Stenhouse für Erythrinsäure; ich habe dieselbe Zusammensetzung für eine Flechtensäure gefunden aus einer nicht näher bestimmten Flechte, die zur Orseillefabrikation dient.

[3]) Schunck fand in Pikroerythrin 52,5 Kohlenstoff und 6,0 Wasserstoff. Nach der Formel $C_{20}H_{13}O_{12}$ berechnet sich 52,4 Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff. Erythrinsäure ($C_{20}H_{11}O_{10}$) + Wasser ($= 2HO$) = Pikroerythrin ($C_{20}H_{13}O_{12}$).

Die Erythroleinsäure giebt auf Papier Fettflecken, sie ist fast unlöslich in Wasser, welches sich dadurch aber doch schwach färbt; sie ist löslich in Alkohol und Aether, nicht löslich in Terpentinöl. Alkalien lösen die Erythroleinsäure mit rother Farbe, die Säuren fällen sie wieder aus der Lösung; die alkalischen Lösungen geben auf Zusatz von Metallsalzen rothe Niederschläge. Das Bleisalz ist vielleicht $2PbO . 3 (C_{16}H_{14}O_5)$.

Es ist nun nicht mit Gewissheit nachzuweisen, ob die genannten Körper alle Bestandtheile der Orseille sind, oder ob sich auch noch andere darin finden. Allem nach erscheint das Orceïn als der Hauptbestandtheil der Orseille; es ist erwähnt, dass das Orceïn aus ungefärbten Flechtensubstanzen, wie aus Orcin, durch Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak entstehe. Ob aber nur Orceïn entsteht, oder ob es noch mehrere analoge Farbstoffe giebt, vielleicht verschiedene Oxyde desselben Radicals, wie das Alpha- und Beta-Orceïn von Kane, oder ob alle Flechtensäuren überhaupt bei ihrer Umwandlung nur Orceïn bilden, oder verschiedenartige Farbstoffe; darüber zu entscheiden, sind die wenigen bis jetzt vorliegenden Untersuchungen nicht geeignet.

Die Orseille ist ein bläulicher oder röthlicher, mehr oder weniger zäher, nicht homogener, Teig, in welchem sich die Flechtenreste eingemengt zeigen. Auf eine Glasplatte gerieben, erscheint die Farbe bei durchfallendem Licht um so intensiver, je reicher der Teig an Farbstoff ist. Die Farbe erscheint bald mehr violett, bald mehr röthlich; durch Zusatz von Alaun ($^1/_{100}$) oder wenig salpetersaurem Zinnoxydul wird sie mehr roth; auf Zusatz von Pottasche mehr blau. In dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, wird die Farbe mehr roth oder braun. Die kochende Lösung der Orseille ist dunkel-carmoisinroth, in's Violette ziehend, der Alkohol giebt damit eine rothe Lösung. Die Lösung der Orseille wird durch Zusatz von Säure mehr roth, durch Zusatz von Alkali violett; durch Zusatz von Kochsalz wird die Lösung hellroth, durch Salmiak rubinroth. Die wässerige Lösung wird durch Alaun gefällt, es bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, während das Filtrat davon gelblich roth bleibt. Zinnsalz bringt einen rothen Niederschlag hervor, die Flüssigkeit bleibt aber auch noch roth. Die Fällung mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist dunkelroth, mit Kupfervitriol braunroth.

Die Orseille wird hauptsächlich in der Färberei verwendet, das Orseilleextract mehr zu Druckfarben. Die Farbe lässt sich ohne Beize anwenden; sie wird zum Färben von Wolle und Seide verwendet, und färbt diese Amaranth-, Granat- bis Carmoisinroth; auf Baumwolle sie zu befestigen ist noch nicht gelungen.

Die Orseillefarbe ist nie echt, sie leidet schon am Sonnenlichte, aber die Farben haben Glanz, sind feurig und lebhaft; wegen ihres geringeren Preises wird sie öfters als Grund gebraucht, um andere Farbstoffe zu ersparen, so als Grund für Tücher, die mit Indigo oder Cochenille oder mit Rothholz, wie für Tücher, die mit Krapp rosenroth gefärbt werden sollen, im letzteren Fall weil Krapp allein ein mehr gelbliches Roth giebt; mit Curcuma oder Indigo giebt Orseille verschiedene Modefarben. Sie wird besonders für leichtere Wollenstoffe verwendet. Ohne Beize auf Wolle färbt sie diese roth; bei Zusatz von Soda oder Pottasche mehr Violett. Mit Weinstein und Alaun wird die Farbe mehr roth; mit Weinstein allein ist die Farbe dunkler und fester.

Die Fabrikation von Orseille ist namentlich in Frankreich von grofser Bedeutung; sie ward früher in der Auvergne und Lyon, jetzt wird sie besonders in Paris betrieben; der Werth der jährlich in Frankreich producirten Orseille wird auf $1^1/_4$ Millionen Franken angegeben. In England wird in London, in Leeds u. a. a. O. diese Farbe fabricirt, in Deutschland wird die Fabrikation erst seit kürzerer Zeit betrieben, und ist noch nicht sehr ausgedehnt. *Fe.*

Orseilleroth s. Orcein.

Orsellesinsäure ist synonym mit

Orsellinsäure, einem Product, welches aus den Orsellsäuren (s. d. A.) durch Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht. *Fe.*

Orsellsäuren (Orseillesäuren)[1]) nennt Stenhouse einige, 1848 von ihm entdeckte Säuren, welche sich in verschiedenen Varietäten der *Roccella tinctoria* finden, und der Erythrinsäure und der Evernsäure verwandt sind. Er unterscheidet zwei Säuren, die Alpha- und die Beta-Orsellsäure, welche, nach Schunck, identisch mit einander, und nach ihm wahrscheinlich gepaarte, Lecanorsäure enthaltende Säuren sind.

Alpha-Orsellsäure

ist von Stenhouse in einer Varietät der *Roccella tinctoria* gefunden, welche von der Westküste Südamerikas kommt, und vielleicht aus der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso stammt; es sind 6 bis 8 Zoll lange Flechten, mit zum Theil federkielstarken Verzweigungen.

Stenhouse fand in der Säure im Mittel 60,5 Kohlenstoff und 5,0 Wasserstoff, er giebt ihr die Formel $HO.C_{32}H_{15}O_{13}$; Strecker hält die Formel $HO.C_{32}H_{13}O_{13}$, welche mit Stenhouse's Analysen recht gut stimmt, für die richtige; nach Schunck ist die Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14}$, nach welcher Formel die Orsellsäure eine gepaarte Säure wäre, bestehend aus Lecanorsäure und Orcin-Wasser, welche unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die angegebenen Producte zerfallen könnte:

$$\underbrace{C_{34}H_{18}O_{14}}_{\text{Orsellsäure (nach Schunck)}} + HO = \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Lecanorsäure (nach Schunck)}} + \underbrace{C_{16}H_{11}O_7}_{\text{Orcin (nach Schunck).}}$$

Die Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ von Strecker lässt sich wohl am besten mit den Untersuchungen der Säure, so weit solche bekannt sind, in Zusammenhang bringen.

Zur Darstellung der Säure wird die zerschnittene Flechte einige Stunden mit einer grofsen Menge Wasser macerirt, dem man dann etwas gelöschten Kalk zusetzt, gut umrührt, und alsdann absetzen lässt.

Die klare, schwach gelbliche Flüssigkeit wird abgegossen, der Rück-

---

[1]) Literatur: Stenhouse, Annal. der Chem. und Pharm. LXVIII, S. 57; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848 S. 750. Strecker, Annal. der Chem. und Pharm. LXVIII, S. 108. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848, S. 763. Schunck, Philosoph. Magaz. XXXIII, S. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 18. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848, S. 764.

stand wieder mit Wasser übergossen, und nach viertelstündigem Stehen ausgepresst. Bei zu langem Stehen mit Kalk färbt sich die Flüssigkeit braun durch Oxydation der krystallisirbaren Substanz. Die Kalkauszüge werden mit Salzsäure versetzt, es entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der ausgewaschen und auf einer Gypsplatte getrocknet wird, worauf man ihn in heifsem Weingeist löst (ohne die Flüssigkeit aber zu kochen), aus welcher Lösung beim Erkalten die Säure sich in weifsen sternförmig vereinigten Nadeln abscheidet.

Auch durch Auskochen der Flechten mit viel Wasser und Reinigen der erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Lösen in Weingeist lässt sich die Orsellsäure ausziehen, aber nicht so rein und nicht ohne bedeutenden Verlust, weil ein Theil der Substanz durch die wiederholte Behandlung zerstört wird.

Nach den Beobachtungen von Stenhouse ist die Methode, die Flechte mit Kalk zu extrahiren, die vortheilhaftere, und er ist der Meinung, dass dieses Verfahren, die Chromogene aus den Flechten zu isoliren, sich auch im Grofsen anwenden liefse, um dann statt der Flechte die färbenden Substanzen zu verschicken; da selbst reichere Flechten doch nur gegen 12 Proc. dieser Substanzen, arme Flechten, wie die *Lecanora tartarea* von Giefsen kaum 2 Proc. davon enthalten, so wäre allerdings bedeutend am Transport gespart.

Die Alpha-Orsellsäure ist beinahe unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung sie sich in kleinen prismatischen Krystallen abscheidet; sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, besonders leicht in der Siedhitze. Die weingeistige Lösung reagirt sauer, beim anhaltenden Kochen der Lösung bildet sich Orsellinsäure-Aether (s. diesen). Beim Erhitzen verbrennt die Säure mit gelblicher Flamme; der trockenen Destillation unterworfen, giebt sie Orcin und ein empyreumatisches Oel.

Die Orsellsäure löst sich leicht in wässerigen Alkalien, in Kalk- und Barytwasser, die Lösung zersetzt sich langsam, es entsteht zuerst Orselljnsäure, und aus dieser später Orcin.

Die ammoniakalische Lösung der Orsellsäure wird beim Stehen an der Luft prächtig roth, später purpurfarben.

Eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, mit einer alkalischen oder weingeistigen Lösung von Orsellsäure zusammengebracht, giebt eine tief rothe Färbung; diese Farbe zeigt sich auch sogleich, wenn man die Chlorkalklösung zu der ausgewaschenen und salzsäurefreien gallertartigen Orsellsäure setzt. Die rothe Farbe geht aber fast augenblicklich in Gelb und Braun über, und verschwindet bei einem Ueberschuss von Chlorkalk ganz. Das Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Orsellsäure ist zuletzt eine dunkelgrüne unkrystallisirbare Materie. Stenhouse glaubt, das Verhalten des Chlorkalks gegen die Flechtensäuren liefse sich benutzen, um annähernd den relativen Gehalt verschiedener Flechten an färbenden Bestandtheilen zu bestimmen, dadurch dass zu dem mit Kalkmilch bereiteten Flechtenauszug von einer titrirten Chlorkalklösung zugesetzt wird, so lange ein neuer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt.

Die Alpha-Orsellsäure neutralisirt die Alkalien und alkalischen Erden, welche 1 Aeq. Hydratwasser der Säure ersetzen; die Salze sind daher nach Stenhouse $MO.C_{32}H_{15}O_{13}$, nach Strecker

$MO.C_{32}H_{13}O_{13}$. Sie sind löslich und krystallisirbar; die Lösung von neutralem orsellsauren Ammoniak wird nicht durch neutrales essigsaures Blei, aber durch basisch essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Silberniederschlag zersetzt sich jedoch schnell.

Alpha-orsellsaurer Baryt: $BaO.C_{32}H_{13}O_{13}$. Die Orsellsäure wird in der Kälte in wenig überschüssigem Barytwasser gelöst, der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure gefällt, wobei kohlensaurer und orsellsaurer Baryt gemengt niederfallen; der Niederschlag wird mit heifsem Alkohol behandelt und die Lösung abfiltrirt; beim Erkalten krystallisirt der orsellsaure Baryt in kleinen sternförmigen Krystallen. Wird orsellsaurer Baryt mit Wasser gekocht, bis sich alles gelöst, so bildet sich das Barytsalz einer neuen Säure, der

Orsellinsäure.

Alpha-Orsellinsäure. Alpha-Orsellesinsäure (*alpha-orsellesic acid* von Stenhouse). Diese Säure hat die gröfste Aehnlichkeit mit der Erythrelinsäure von Stenhouse und der Lecanorsäure von Schunck, und ist vielleicht mit diesen identisch[1]); sie bildet sich aus der Orsellsäure, und ist von Stenhouse entdeckt; ihre Formel ist nach Stenhouse und nach Strecker $HO.C_{16}H_7O_7$; nach Schunck ist sie $HO.C_{18}H_8O_8$, welche beide Formeln genau derselben Zusammensetzung entsprechen. Werden für Orsellsäure und Orsellinsäure die wahrscheinlichsten Formel von Strecker angenommen, so spaltet sich 1 Aeq. Orsellsäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in 2 Aeq. Orsellinsäure.

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{14}}_{\text{Orsellsäure}} + 2\,HO = 2\,\underbrace{(HO.C_{16}H_7O_7)}_{\text{Orsellinsäure.}}$$

Stenhouse stellt die Orsellinsäure dar, indem er die rohe aus dem Kalkauszug durch Salzsäure gefällte gallertartige Orsellsäure mit Wasser mischt, vorsichtig mit Kalk oder Baryt neutralisirt, und dann die Masse kurze Zeit, bis sich gerade alles gelöst hat, kocht. Die Lösung enthält nun orsellinsaures Salz; nach Stenhouse entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure, ohne dass kohlensaurer Kalk oder Baryt sich abscheidet, wenn die Basen nicht im Ueberschuss genommen wurden; die Kohlensäurebildung erfolgt hier höchst wahrscheinlich in Folge einer secundären Zersetzung der Orsellinsäure selbst, indem dabei zugleich Orcin entsteht.

Aus der filtrirten Lösung des Kalk- oder Barytsalzes wird durch Zusatz von Salzsäure die Orsellinsäure gallertartig gefällt, dann gewaschen und getrocknet, und durch warmen schwachen Alkohol gelöst und krystallisirt.

Die Alpha-Orsellinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, sie schmeckt schwach sauer und bitterlich und röthet Lackmus; die Säure ist viel löslicher in heifsem Wasser als die Alpha-Orsellsäure; sie löst sich leicht in kaltem und heifsem Wasser und in Aether.

Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird die Orsellinsäure zerlegt in Kohlensäure und Orcin, ohne dass sich färbende Substanzen hier-

[1]) (s. Band IV, S. 788.)

bei bilden, so dass auf diesem Wege leicht farbloses Orcin erhalten werden kann:

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure.}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + 2\,CO_2$$

Noch leichter als die Säure wird das Baryt- und Kalksalz beim Kochen zerlegt (daher bei Umwandlung der Orsellsäure in Orsellinsäure nicht zu lange gekocht werden darf); es bildet sich kohlensaurer Kalk und Orcin, aber zugleich ein rother Farbstoff, der dem Orcin äufserst hartnäckig anhängt.

Die ammoniakalische Lösung der Orsellinsäure färbt sich an der Luft roth, indem sich ein dem Orceïn ähnlicher Farbstoff bildet.

Bei Zusatz von Chlorkalklösung wird die gelöste Orsellinsäure vorübergehend violett, ähnlich wie Orcin, eine Farbe, die verschieden ist von der, welche die Orsellsäure annimmt.

Die Alpha-Orsellinsäure bildet mit den Alkalien lösliche Salze, diese enthalten die wasserfreie Säure $C_{16}H_7O_7$; auch das Baryt- und das Kalksalz ist in Wasser löslich; bei Ueberschuss von Base werden die Salze in der Hitze leicht zersetzt unter Abscheidung von kohlensaurem Salz.

Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}H_7O_7$. Man erhält diese Verbindung, wenn Orsellsäure 6 bis 7 Stunden mit starkem Weingeist gekocht, und die Lösung dann im Wasserbade abgedampft wird, bis aller Weingeist fort ist; wird zu weit abgedampft, so verwandelt der Aether sich in eine harzartige Masse. Der beim Abdampfen gebliebene Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten des Filtrats scheiden sich Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. Die Orsellsäure nimmt beim Kochen mit Alkohol nicht nur das Aethyloxyd, sondern auch das Wasser desselben auf, um Orsellinsäure zu bilden.

Der orsellinsaure Aether krystallisirt in flachen blättrigen oder nadelförmigen Krystallen. Er zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften, und giebt dieselben Reactionen wie Lecanorsäure- oder Erythrinsäure-Aether; Schunck hält ihn deshalb für identisch mit dem lecanorsaurem Aethyloxyd. Gegen Ammoniak und gegen unterchlorigsauren Kalk verhält es sich wie die freie Säure; mit Kalihydrat vorsichtig erhitzt, bilden sich Alkoholdämpfe und Orcin.

Alpha-Orsellinsaurer Baryt: $BaO.C_{16}H_7O_7$. Eine weingeistige Lösung von Orsellinsäure wird mit Baryt, aber nicht vollständig, gesättigt, die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen nicht, da die Säure vorherrscht; nach dem Concentriren wird die Flüssigkeit neutralisirt. Das neutrale Salz scheidet sich aus der syrupsdicken Flüssigkeit in kurzen Prismen ab, aus verdünnteren Lösungen in langen vierseitigen Säulen, welche unter der Luftpumpe getrocknet werden müssen, da sie sich in der Wärme leicht zersetzten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist.

Beta-Orsellsäure.

Diese Säure ist von Stenhouse 1840 aus einer Varietät der *Roccella tinctoria* dargestellt, welche vom Cap der guten Hoffnung stammt. Die Säure kommt in ihren Eigenschaften mit der Alpha-Orsellsäure überein, und hat auch die gleiche oder nahezu die gleiche Zu-

sammensetzung; Stenhouse fand darin 59,8 Kohlenstoff und 4,99 Wasserstoff; er berechnet danach die Formel $C_{34}H_{17}O_{15}$; Strecker nimmt die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$; Schunck giebt die weniger wahrscheinliche Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14}$, und hält diese Säure für identisch mit der Alpha-Orsellsäure.

Wird die Flechte (nach dem bei der Alpha-Orsellsäure beschriebenen Verfahren) mit Kalkmilch ausgezogen, und die Lösung mit Salzsäure gefällt, so schlägt sich ein Gemenge von viel Roccellinin, einem nicht deutlich sauren Körper, und wenig Orsellsäure nieder. Durch Kochen mit Wasser wird die letztere gelöst und scheidet sich aus der Lösung in kleinen seidenartigen Krystallen ab; durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle werden sie farblos erhalten.

Die Beta-Orsellsäure ist etwas weniger löslich in kochendem Wasser, als die Alpha-Orsellsäure; sonst zeigt sie dieselben Reactionen, namentlich gegen Chlorkalk, so wie beim Kochen mit Baryt oder Kalk, oder wenn die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt wird.

Beim längeren Kochen mit Alkohol und Abdampfen der Lösung wird ein Aether erhalten, der alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Alpha-Orsellinsäure-Aethers und Lecanorsäure-Aethers hat, und auch die Reactionen wie diese Verbindungen zeigt.

Die Beta-Orsellsauren Salze verhalten sich ähnlich, wie die Alpha-Orsellsauren Salze; nur das Barytsalz ist rein dargestellt.

Beta-Orsellsaurer Baryt: $BaO.C_{34}H_{16}O_{15}$. Das Salz wird nach derselben Weise wie das Alpha-Orsellsaure Salz dargestellt, und hat ähnliche Eigenschaften. — Wird das Baryt- oder Kalksalz längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich, indem ein Salz der

Beta-Orsellinsäure sich bildet. Stenhouse stellt diese Säure, die er Beta-Orsellesinsäure nennt, in gleicher Weise dar, wie die Alpha-Orsellesinsäure. Die Säure ist noch nicht genauer untersucht. *Fe.*

Orthit (von ὀρθός, gerade, in Bezug auf die geradlinig strahlige Gestalt der eingewachsenen Krystalle). Ueber die chemische Zusammensetzung dieses Minerals geben uns die folgenden Analysen Aufschluss:

	O				A			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Kieselerde . .	36,25	32,00	36,24	33,60	34,93	32,77	32,70	33,81
Thonerde . . .	14,00	14,80	8,18	12,58	14,26	14,32	14,09	13,04
Eisenoxydul .	11,42	12,44	9,06	13,48	14,90	14,76	15,31	15,65
Ceroxydul . .	17,39	19,44	4,98	4,56	21,43	20,01	20,28	20,50
Yttererde . . .	3,80	3,44	29,81	20,83	1,91	0,35	0,81	1,45
Kalkerde . . .	4,87	7,84	5,48	9,59	10,42	11,18	11,07	9,42
Manganoxydul	1,36	3,40	—	—	0,85	1,12	— [1]	— [3]
Talkerde . . .	—	—	0,61	1,60	0,86	0,50	— [2]	0,38
Kali	—	—	0,61	0,62	—	0,76	— [2]	0,67
Wasser	8,70	5,36	4,59	3,34	0,52	2,51	2,56	3,38
	97,79	98,72	99,96	100,00	100,08	98,28	96,82	98,30

[1]) Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.
[2]) Talkerde und Kali wurden nicht bestimmt.
[3]) Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
		A						
Kieselerde . . .	32,93	33,05	34,47	33,02	34,69	35,15	35,75	34,00
Thonerde	15,54	15,29	14,36	15,23	15,58	16,23	15,49	16,40
Eisenoxydul . .	4,21	16,64	15,14	15,10	14,42	15,55	15,19	15,51
Ceroxydul . . .	20,01	20,55	22,45	21,60	19,65	19,14	19,96	21,53
Yttererde	0,59	1,18	—	—	—	—	—	—
Kalkerde	6,76	10,18	10,20	11,08	11,90	12,02	11,25	11,75
Manganoxydul .	0,39	1,58	—	0,40	1,55	0,98	—	—
Talkerde	2,15		1,08	—	1,09	0,78	0,77	0,56
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	17,55	1,24	1,56	3,00	0,52	0,50	—	—
	100,13	99,71	99,26	99,43	99,40	100,35	98,41	99,75

	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
	A			C				
Kieselerde . .	33,83	31,86	32,46	30,17	32,06	37,55	37,26	33,41
Thonerde . .	13,51	16,87	18,09	11,31	6,49	15,99	18,17	10,90
Eisenoxydul .	15,71	15,48	13,84	20,72	22,73	16,83	7,64	20,88
Ceroxydul . .	20,90	23,67	16,53	28,19	26,25	12,49	15,60	20,73
Yttererde . .	—	—	1,50	—	—	0,56	2,21	0,69
Kalkerde . . .	9,36	10,15	13,18	9,12	8,08	13,60	16,87	10,52
Manganoxydul	0,82	—	Spur	—	—	0,23	0,55	—[1]
Talkerde . . .	1,40	1,67	1,02	—	1,16	0,22	—	—
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	2,95	1,11	3,40	—	0,60	1,80	2,16	3,12
	98,48	100,81	100,02	99,51	97,37	99,27	100,46	100,25

(1) Orthit von Finbo in Schweden, nach Berzelius; (2) O. von Gottliebsgang ebendas., nach Demselben; (3) und (4) O. von Ytterby, nach Berlin; (5) O. von Fille-Fjeld in Norwegen, nach Scheerer; (6) O. von Hittenröe ebendas., nach Demselben; (7) und (8) O. von ebendas., nach Demselben; (9) gelber O. von Eriksberg in Stockholm, nach Svanberg; (10) O. vom Thiergarten bei Stockholm, nach Berlin; (11) O. von Miask, nach Hermann; (12) O. von Iglorsoit in Grönland, nach Stromeyer; (13) und (14) O. von Jotun-Fjeld in Norwegen, nach Scheerer; (15) und (16) O. von Snarum ebendas., nach Demselben; (17) O. von West-Point bei New-York, nach Bergemann; (18) O. von East-Bradford in Pennsylvanien, nach Rammelsberg; (19) O. von Werchoturie, nach Hermann; (20) O. von Riddarhyttan in Schweden, nach Hisinger; (21) O. von ebendas., nach Scheerer; (22) O. von Schmiedefeld bei Suhl, nach Credner; (23) schwarzgrüner O. von Tunaberg in Schweden, nach A. Erdmann; (24) O. aus dem Plauenschen Grunde bei Dresden, nach Zschau.

Von den hier zusammengestellten Mineralien belegte man früher vorzugsweise die durch ihren Yttererdegehalt ausgezeichneten mit dem Namen Orthit (1 — 10, 19, 22 — 24), während man die übrigen (11 — 18) Allanit, und die eisenreiche Varietät dieses letzteren (20 — 21) Cerin nannte. Diese Unterscheidung ist jedoch, da sie nur

[1]) Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

auf dem Austausch isomorpher Bestandtheile beruht, keine wesentliche; und es ist daher vorzuziehen, die Benennung Orthit auf sämmtliche dieser Mineralien auszudehnen. Eine andere Frage ist es aber, ob sich die chemische Constitution aller Orthite durch ein und dieselbe Formel ausdrücken lasse? Die in der obigen tabellarischen Zusammenstellung mit A bezeichneten Mineralien (5 — 8 und 10 — 18) haben ein Sauerstoff-Verhältniss: $SiO_3 : Al_2O_3 : RO$, welches der einfachen Proportion 5 : 2 : 3 nahe kommt, und daher der Formel

$$3(3RO \,.\, SiO_3) + 2(Al_2O_3 \,.\, SiO_3) \ldots (I)$$

entspricht. Auch die mit C bezeichneten beiden Analysen (des schwedischen Cerins, 20 und 21), sowie die Analyse 24 führen zu jener Formel, wenn man hier eine gröfsere oder geringere Menge des Eisens als Oxyd annimmt und dadurch die fehlende Thonerde ersetzt. Die Orthite 1 — 4, 9, 19, 22 und 23 haben dagegen Zusammensetzungen, welche sich nicht durch jene Formel deuten lassen, indem theils ein höherer Kieselerdegehalt (1,3, 22, 23), theils ein beträchtlicher Wassergehalt (1 — 4, 9, 19), theils auch eine zu grofse Thonerdemenge (23) in ihnen auftritt. Durch die Krystallform lässt sich keine Entscheidung über das gegenseitige Verhältniss aller dieser Mineralien gewinnen, da nur von den wenigsten derselben deutliche Krystalle gefunden worden sind. Soviel ist jedoch gewiss, dass die Orthite von Grönland (12) und von Hitteröe (6, 7 und 8) und der Orthit (Cerin) von Riddarhyttan (20, 21) dieselbe Krystallform besitzen [1]), und dass auch die Orthite von Werchoturie (19), Miask (11) [2]) und aus dem Plauenschen Grunde (24) [3]) in der nämlichen Form auftreten. Hermann [4]) hat von dieser Form gezeigt, dass sie mit der des Epidot homöomorph sey. Indem man diese unerwartete Homöomorphie in einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung begründet glaubte, wurden Analysen einiger Orthite, namentlich in Betreff eines Eisenoxyd- und Eisenoxydul-Gehaltes angestellt. Rammelsberg [5]) und Hermann [6]) fanden hierbei in den Orthiten von Hitteröe und Miask, sowie neuerlich Rammelsberg [7]) in dem Orthit von East-Bradford solche Eisenoxydmengen, dass sie daraus für diese Orthite die Formel

$$3RO \,.\, SiO_3 + Al_2O_3 \,.\, SiO_3 \ldots (II)$$

d. h. die Granat-Formel, ableiteten. Da aber die Formel des Epidot

$$= 3RO \,.\, SiO_3 + 2Al_2O_3 \,.\, SiO_3$$

ist, so giebt dieses Resultat keinen besseren Aufschluss über den Grund jener Homöomorphie, als die zuerst angeführte Formel (I). Auch Bergemann [8]) hat bei seiner Analyse des Orthit von West-Point (17) auf einen Eisenoxydgehalt Rücksicht genommen, und folgende Zusammensetzung gefunden:

---

[1]) Haidinger in Transact. of the royal soc. of Edinb. 1825. — G. Rose, Elem. d. Krystallographie, 1. Aufl. S. 165. — Th. Scheerer in Gäa Norwegica Heft 2, S. 323.

[2]) Hermann im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 35 und 99.

[3]) Zschau in v. Leonh. u. Bronn's Jahrb. 1852, S. 652.

[4]) In der oben angeführten Abhandlung.

[5]) Annal. der Physik, Bd. 76, S. 96.

[6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 99.

[7]) Annal. der Physik, Bd. 80, S. 285.

[8]) Annal. der Physik, Bd. 84, S. 485.

		Sauerstoff.	
Kieselerde	33,83	17,56	
Thonerde	13,51	6,35	7,35
Eisenoxyd	3,33	1,00	
Eisenoxydul	12,71	3,01	9,34
Manganoxydul	0,82		
Ceroxydul	20,90	3,10	
Kalkerde	9,36	2,67	
Talkerde	1,40	0,56	
Wasser	2,95	2,62	
	98,81		

also entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$SiO_3 : R_2O_3 : RO : HO = 17,56 : 7,35 : 9,34 : 2,62,$$

während Formel (I) erfordert: 17,56 : 7,02 : 10,53.

Nimmt man zugleich auf den Wassergehalt Rücksicht, und bringt denselben als basisches Wasser (3 At. HO = 1 At. RO) in Rechnung, so ergiebt sich eine Sauerstoff-Proportion

$$SiO_3 : R_2O_3 : (RO) = 17,56 : 7,35 : 10,21,$$

welche mithin sehr genau der Formel (I) entspricht.

Hiernach gewinnt es Wahrscheinlichkeit, dass es sowohl Orthite giebt, welche nach Formel (I) als solche, welche nach Formel (II) zusammengesetzt sind; und möglicherweise werden uns spätere Untersuchungen dergleichen von noch anderer Zusammensetzung kennen lehren.

Die meisten Orthite werden von Salzsäure aufgeschlossen. Eine Ausnahme hiervon machen die Orthite von Riddarhyttan (20, 21), Snarum (15, 16) und der gelbe Orthit von Eriksberg (9). Dass erstere beide, welche wasserfrei sind, der Einwirkung der Salzsäure widerstehen, während die wasserhaltigen Orthite hierdurch zersetzt werden, erscheint begreiflich; allein sehr paradox ist das Verhalten jenes gelben wasserreichsten Orthit, dessen Wassergehalt die aufserordentliche Höhe von 17,55 Proc. erreicht. Werden die durch Salzsäure aufschliefsbaren Orthite geglüht, so werden sie alsdann nicht mehr durch jene Säure zerlegt. Manche Orthite, wie namentlich die von Fille-Fjeld (5) und Jotun-Fjeld (13 und 14), zeigen hierbei das den pyrognomischen Mineralien (s. d.) eigenthümliche Lichtphänomen und nehmen um etwa 6 — 7 Proc an ihrem specif. Gewichte zu [1]. — Die Farbe der Orthite ist meist dunkelschwarz, seltener braun. Als ein Orthit von gelber Farbe ist bisher nur der eben erwähnte von Eriksberg bekannt. Nach Svanberg [2]) soll sich in der Umgegend von Stockholm als grofse Seltenheit auch ein zinnoberrother Orthit finden. Fast alle Orthite besitzen Glasglanz, muschligen Bruch und ein zwischen 3,2 und 3,5 liegendes specif. Gewicht. Die specifischen Gewichte jener durch Säuren unaufschliefsbaren Orthite von Snarum, Riddarhyttan und Eriksberg sind dagegen respective = 3,97, 3,77 — 3,80 und 2,78. — Früher waren als Fundstätten der Orthite hauptsächlich nur einige Orte Schwedens und Grönlands bekannt; jetzt kennt man solche Fundstätten in grofser Anzahl und zwar, aufser in den genannten Ländern, in Norwegen, Nord-Amerika, Russisch Finnland und Deutschland (Schmiedefeld

[1]) Annal. der Physik, Bd. 51, S. 493.
[2]) Kongl. Vetensk. Acad. Förh. 1845, S. 86.

bei Suhl, Plauenscher Grund, Moritzburg, Reinsberg bei Freiberg in Sachsen). Auch in Schlesien fand G. Rose ein orthitartiges Mineral. Die von Kerndt analysirten cerhaltigen Silicate von Boden bei Marienberg in Sachsen dürften dagegen wohl eher dem Gadolinit (s. d.) als dem Orthit verwandt seyn. — Als Gebirgsarten, in welchen man bisher Orthite angetroffen hat, sind besonders zu nennen: Gneus, Granit, Syenit, körniger Kalk. — Nach Nordenskjöld umschliefsen die Epidotkrystalle von Helsingfors häufig einen Kern von Orthit, was besonders in Betreff der gedachten Homöomorphie beider Mineralien von Interesse ist. *Th. S.*

Orthoklas (in Bezug auf seine beiden vollkommenen, sich rechtwinklig schneidenden Spaltungsrichtungen) heifst der am häufigsten vorkommende Feldspath, von der Zusammensetzung $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3$ und mit ausschliefslichem oder doch vorherrschendem Kaligehalte im Gliede RO. Man sehe den Art. Feldspath und Oligoklas. *Th. S.*

Orthrin (von ορθρος Morgendämmerung) oder Proin (von προϊ Anfang des Tages). Berzelius schlug diese Namen für das sauerstoffhaltige Benzoylradical vor, nachdem Wöhler und Liebig die Existenz desselben in der Benzoësäure, dem Bittermandelöl und dessen Derivaten durch ihre classische Untersuchung nachgewiesen hatten, um damit auszusprechen, dass mit jener Untersuchung ein neuer Tag für die theoretische organische Chemie angebrochen sey. *Fe.*

Oryctochemie, Mineralchemie, im Gegensatz von Pflanzen- und Thierchemie, umfasst im weitesten Sinne des Wortes die gesammte Anwendung der chemischen Lehren auf das Mineralreich und die daraus gewonnenen mineralischen Substanzen. In dieser Bedeutung fallen die Begriffe Oryctochemie und unorganische Chemie zusammen. Gewöhnlich aber fasst man den Begriff der ersteren enger, indem man darunter nur die Anwendung der Chemie auf die Mineralien allein, oder sogar nur die Lehre von der chemischen Zerlegung derselben versteht. Doch ist es jedenfalls richtiger, auch die Lehre von der geologisch-chemischen Entstehung und künstlichen Erzeugung der Mineralien in die Oryctochemie aufzunehmen. In beiden Gebieten haben Forschungen neuerer und neuester Zeit sehr schätzenswerthes und beträchtliches Material zum Aufbau neuer Lehrgebäude geliefert. *Th. S.*

Osman-Osmiumsäure [1]). Eine aus Osmium, Stickstoff und Sauerstoff bestehende, gepaarte Säure. Formel: $Os\,N$, $Os\,O_4$. Von Fritzsche und Struve entdeckt. Nach ihrer Ansicht besteht sie aus Osmiumsäure, gepaart mit Stickstoffosmium (wofür sie den Namen Osman vorschlagen). Zur Bildung des Stickstoffosmiums, $Os\,N$, müsste Osmiumsäure, $Os\,O_4$, durch NH_3 zersetzt werden; wohin das vierte Aeq. Sauerstoff kommt, wissen sie nicht anzugeben. Gerhardt [2]) nimmt in Beziehung hierauf die Zusammensetzung: $Os_2\,O_5\,N$ an.

Die Säure entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Osmium-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 97; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 263.

[2]) Journ. pharm. [3], T. XII, p. 304.

säure und osmiumsaure Salze (s. d.). Um sie rein zu erhalten, zersetzt man am besten das Barytsalz mit Schwefelsäure oder das Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure. In verdünnter Lösung, als gelbe Flüssigkeit, hält sie sich mehrere Tage lang unzersetzt; ist sie jedoch zu concentrirt, so bräunt sie sich bald unter Gasentwickelung, Abscheidung eines schwarzen, osmiumhaltigen, nicht explodirenden Körpers und Freiwerden von Osmiumsäure. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Verdunsten im luftleeren Raume. Die Osman-Osmiumsäure treibt aus den kohlensauren Salzen Kohlensäure aus und zersetzt selbst Chlorkalium theilweise. Durch Säuren erfährt sie in der Kälte keine Zersetzung, in der Wärme aber unter Freiwerden von Osmiumsäure. Zink löst sie unter geringer Gasentwickelung auf, wird aber dabei selbst theilweise zersetzt. *Gr.*

Osman-Osmiumsaure Salze. Sie lassen sich entweder direct durch Einwirkung von Osmiumsäure auf in Ammoniak gelöste Oxyde, oder durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen, oder auch durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlormetallen darstellen. Diese Salze enthalten auf 1 Aeq. Säure 1 oder 2 Aeq. Basis, sind löslich, gröfstentheils krystallisirbar und zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion, einige auch durch Schlag, in Osmiumsäure und metallisches Osmium. Von Säuren werden sie in der Kälte nicht zersetzt.

Osman-osmiumsaures Ammoniak: $NH_4O . OsN, OsO_4$, wird entweder unmittelbar durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säure, oder durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorammonium bereitet. Es bildet grofse, gelbe Krystalle, welche mit denen des Kalisalzes isomorph zu seyn scheinen; ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verpufft bei 125° C.

Osman-osmiumsaurer Baryt: $BaO . OsN, OsO_4$, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorbaryum dargestellt, krystallisirt, über Schwefelsäure abgedampft, in gelben, glänzenden Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser und verpufft bei etwa 150° C.

Osman-osmiumsaures Bleioxyd. Eine weingeistige Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, giebt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich schon beim Auswaschen dunkel färbt und wahrscheinlich $2PbO . OsN, OsO_4$ ist. — Die löslichen osman-osmiumsauren Salze geben mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen anfangs schmutziggelben, dann purpurroth werdenden Niederschlag, das Kalisalz mit einer Lösung von Chlorblei einen krystallinischen, gelben Niederschlag, welcher Chlorblei und osmanosmiumsaures Bleioxyd nach gleichen Aequivalenten enthält.

Osman-osmiumsaures Kali: $KO . OsN, OsO_4$. Dieses Salz entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Osmiumsäure in überschüssigem Kali Aetzammoniak setzt, oder auch durch Auflösen fester Osmiumsäure in einer mit Aetzammoniak versetzten, concentrirten Kalilauge; in beiden Fällen scheidet sich dasselbe als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus. Beim Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser erhält man es in Form von Quadratoctaëdern mit Winkeln an den Seitenkanten von 116° 5′ und Endkantenwinkeln von 106° 16′. In Alkohol ist das Salz viel schwerer löslich als in Wasser; unlöslich in Aether; lässt sich ohne Zersetzung bis zu 180° C. erhitzen, färbt sich aber dabei etwas dunkler; stärker erhitzt, detonirt es. — Beim Uebergiefsen des Salzes mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure

entwickelt sich Chlor oder eine Oxydationsstufe desselben, die Chlorwasserstoffsäure färbt sich schön purpurroth und die Krystalle des Salzes bedecken sich mit einer Rinde von zweierlei kleinen, rothen Krystallen und verwandeln sich zuletzt ganz in dieselben. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verändert das Kalisalz bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei erhöhter Temperatur färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, dann braun und entwickelt Osmiumsäure; wird sie bis zum Aufhören dieser Entwickelung gekocht und zur Krystallisation abgedampft, so setzen sich drei verschiedene Salze ab, ein grünes in sechsseitigen Tafeln, ein grünes in Nadeln und ein rothes, welche sich alle schon beim Auflösen in Wasser zu zersetzen scheinen.

Osman-osmiumsaures Natron, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium dargestellt, ist leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Auflösung in ziemlich grofsen, prismatischen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxyd, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Quecksilberchlorid erhalten, bildet prismatische Krystalle, welche sich sehr bald unter Schwärzung und Bildung von Osmiumsäure zersetzen.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxydul, wird als hellgelber, unkrystallinischer Niederschlag erhalten durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es ist unlöslich in Wasser und verflüchtigt sich ruhig beim Erhitzen.

Osman-osmiumsaures Silberoxyd: $AgO . OsN, OsO_4$, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumsäure in einer ammoniakalischen Lösung eines Silbersalzes und Uebersättigen mit Salpetersäure, oder wenn man eine ammoniakalische Lösung von Osmiumsäure mit überschüssiger Salpetersäure und dann mit Silberlösung versetzt, oder endlich durch Fällen löslicher osman-osmiumsaurer Salze mit Silberlösung. Bildet ein citrongelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und kalter Salpetersäure äufserst schwer, in Ammoniak sehr leicht löslich ist. Schwärzt sich am Licht; detonirt bei 80° C. heftig; ebenso durch Schlag oder Ueberleiten von Schwefelwasserstoff.

Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO . 2NH_3 . OsN, OsO_4$. Mit Zinkoxyd bildet die Säure ein leicht lösliches, nicht näher untersuchtes Salz. Versetzt man dagegen eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak mit einem Zinksalze, so scheidet sich diese Doppelverbindung als ein hellgelbes, krystallinisches, luftbeständiges, durch Wasser aber leicht zersetzbares Pulver aus; ist in Ammoniak fast unlöslich. — Cadmium bildet eine entsprechende Verbindung. *Gr.*

Osmazom (von ὀσμή, Geruch und ζωμός, Fleischbrühe) nannte Thénard den in Alkohol löslichen nicht näher untersuchten Theil des wässerigen Fleischextracts, weil er diejenigen Bestandtheile enthält, die den Geruch und den Geschmack des Fleisches bedingen. Schon Thouvenel und später Berzelius hatten sich mit diesem Fleischextract beschäftigt; letzterer hatte darin aufser sogenannten extractiven Substanzen freie Milchsäure und milchsaure Salze gefunden. Erst Liebig entdeckte in diesem Fleischextract aufser einigen nicht näher untersuchten Extractivmaterien einige krystallisirbare Stickstoffverbindungen: Kreatin und Kreatinin, dann inosinsaure und milchsaure Salze, Chlorkalium und Chlornatrium. Das Osmazom genannte Gemenge bildet mit etwas

Leim, mit phosphorsauren Alkalien und phosphorsaurer Bittererde und einigen anderen extractiven Materien die löslichen Bestandtheile der wässerigen Fleischbrühe. 100 Theile frisches fettfreies Ochsenfleisch geben, nach Berzelius und Liebig, ziemlich genau 3 Theile wässeriges Extract; nahezu zwei Drittel davon sind in Alkohol löslich, oder genauer 100 Theile Muskelfleisch geben 1,8 Thle. Alkoholextract mit Salzen (Osmazom). (Vergl. d. Art. Fleisch und Fleischbrühe.) Dieses Extract ist fast gelbbraun, es zeigt den Geruch und Geschmack des Fleisches in sehr concentrirtem Grade, wird an der Luft feucht und fault leicht. Es löst sich in Wasser und Weingeist, seine Lösung wird durch Gerbsäure, Silbersalz, Quecksilberchlorid und Bleisalz gefällt. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd hellgrün, und in dieser Flüssigkeit wird das Kupfer weder durch Kali, noch durch Ammoniak oder Schwefelammonium angezeigt; Schwefelwasserstoff bildet darin einen rothbraunen, Kupfer und organische Substanz enthaltenden Niederschlag; auch Blutlaugensalz giebt einen rothen voluminösen Niederschlag. *Fe.*

Osmelith, ein von Breithaupt unterschiedenes zeolithartiges Mineral von Niederkirchen in Rheinbaiern, über dessen chemische Constitution die von Riegel [1]) vorgenommene Untersuchung keinen genügenden Aufschluss giebt. *Th. S.*

Osmige Säure s. Osmiumsäuren.

Osmium [2]) — von ὀσμή wegen des starken, eigenthümlichen Geruches seines höchsten Oxydes. Einfacher, zu den Metallen gehöriger Körper; wurde 1803 von Tennant entdeckt, später aber hinsichtlich seiner Verbindungen von Berzelius genauer untersucht. Chemisches Zeichen: Os. Aequivalentgewicht: 1242,624 (Berzelius), 1244,2 (Regnault); 99,410 (H = 1).

Das Osmium wurde bis jetzt ausschliefslich im Platinsande gefunden als steter Begleiter des Platins; gewöhnlich aber kommt es darin, mit Iridium in sehr verschiedenen Verhältnissen verbunden, als eine Legirung beider, Osmium-Iridium genannt, vor; letzteres macht zuweilen einen Bestandtheil des eigentlichen Platinerzes selbst aus. Ferner findet es sich, nach Hermann, im Platinsande des Ural in einem eigenthümlichen Mineral, dem Irit, worin es als Oxyd mit den Oxyden von Iridium, Eisen und Chrom verbunden ist. (S. d. Art. Platinerz, Osmium-Iridium, Platin-Iridium und Irit).

Zur Gewinnung des Osmiums verwendet man entweder die aus dem Platinerz ausgelesenen reinen Körner von Osmium-Iridium, oder den ganzen, bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser ungelöst bleibenden Rückstand. Die Darstellung fällt mit der des Iridiums zusammen. (S. Art. Iridium, Bd. IV, S. 99). Die als Destillat erhaltene Osmiumsäure wird durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure und

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. 13, S. 1.

[2]) Literatur: Gilb. Annal. Bd. XIX, S. 118 u. 254. Schweigg. Journ. Bd. XXIV, S. 21. Ann. der Physik, Bd. XIII, S. 527; Bd. XV, S. 209; Bd. XXXI, S. 161. Annal. de Chim. et de Phys. 1834, T. LV, p. 210. Ann. der Physik, Bd. XXXVI, S. 466. Compt. rend. T. XVIII, p. 144. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 407. Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XII, p. 513. Vetenskaps Acad. Handlingan, 1833, S. 315.

metallischem Quecksilber reducirt, und das gebildete Gemenge von Osmiumamalgam, flüssigem Quecksilber und Quecksilberchlorür in der Hitze mit Wasserstoffgas behandelt, wobei reines Osmiummetall zurückbleibt (Berzelius). Auch durch Glühen von Ammoniumosmiumchlorid erhält man metallisches Osmium; um hierbei ein Aufschwellen zu verhüten, setzt man $^1/_3$ Thl. Salmiak zu (Berzelius). Nach einer anderen Methode von Berzelius lässt man erwärmte Osmiumsäure in einem Strome von Wasserstoffgas verdunsten und leitet das Gasgemenge durch eine Röhre, welche an einer, einen Zoll langen Stelle glühend erhalten wird; hier setzt sich dann das Osmium als ein compacter Ring ab. — Nach Vauquelin versetzt man die wässerige Lösung der Osmiumsäure mit Chlorwasserstoffsäure und fällt durch Zink metallisches Osmium in schwarzen Flocken. Nach Abgiefsen des Zinkchlorürs wäscht man diese mehre Male mit schwefelsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser, und trocknet sie bei gelinder Wärme.

Das Osmium hat im compacten Zustande metallischen Glanz, wie Osmium-Iridiumerz, ein specifisches Gewicht von ungefähr 10; in seiner Verbindung mit Iridium ist es indessen ungleich schwerer. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, es ist dann schwarz und ohne Metallglanz, welchen es jedoch unter dem Polirstahl annimmt. In diesem pulverförmigen Zustande besitzt es, nach Berzelius, nur ein specif. Gew. von 7,0. Auf nassem Wege reducirt, zeigt es einen Stich in's Bläuliche. Das Osmium ist wohl geschmeidig genug, um es in dichten Platten erhalten zu können, allein es zerspringt sehr leicht durch Stofs zu Pulver. Es lässt sich in keinem Ofenfeuer schmelzen und verflüchtigen. Durch Erhitzen beim Ausschlusse der Luft erleidet es keine Veränderung; aber beim Zutritt der Luft wird es dadurch sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen, unangenehmen, etwas an Chlor erinnernden Geruch dieser Säure. Im fein vertheilten Zustande lässt sich das Osmium beim Zutritt der Luft entzünden und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält. Im compacteren Zustande geschieht dies, nach Berzelius, nicht, sondern es hört auf, sich ferner zu oxydiren, sowie es aus dem Feuer genommen wird. Obgleich es eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so findet doch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft keine Oxydation statt; selbst bei einer Temperatur von 100° C. bemerkt man den Geruch der Osmiumsäure noch nicht. — Ueber die Krystallform vergl. Art. Iridium, Bd. IV, S. 104.

Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Osmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen verflüchtigen sich beide gemeinschaftlich. Von Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wahrscheinlich nur vermöge der gröfseren Concentration der Säure, da durch die Auflösung nur Osmiumsäure und kein Osmiumchlorid gebildet wird; am leichtesten löst es sich in rauchender Salpetersäure, besonders beim Erwärmen auf. Das Osmium verliert indessen seine Auflösungsfähigkeit in Säuren, wenn es beim Abschlusse der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist; um ihm die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen, wiederzugeben, muss es mit Salpeter zusammengeschmolzen werden. — Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen. — Chlorgas verändert das Osmium bei gewöhnlicher Temperatur nicht; leitet man aber das Gas über erhitztes Osmium, so bildet sich theils grünes Osmiumchlorür, theils rothes Osmiumchlorid. — Aetzende

und salpetersaure Alkalien greifen das Osmium bei Rothglühhitze stark an, unter Bildung von osmiumsauren Alkalien. — Leitet man über Osmium bei erhöhter Temperatur Wasserdämpfe, so werden diese, nach Regnault, im Anfange etwas zersetzt; die Zersetzung hört indessen bald auf, und es ist ungewiss, ob dieselbe nicht von Unreinigkeiten im Osmium herrührt. — Osmium, auf Platinblech in die Weingeistflamme gebracht, bewirkt ein plötzliches Leuchten der Flamme, gleich als wenn reines, ölbildendes Gas verbrennt.

Osmium; Bestimmung desselben und Scheidung von anderen Metallen. Die Osmiumverbindungen sind alle sehr leicht daran zu erkennen, dass ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschuss von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch der flüchtigen Osmiumsäure entwickeln; ferner noch daran, dass sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft, denselben charakteristischen Geruch entwickelt. — Enthalten jedoch die Osmiumverbindungen Iridium, so widerstehen sie der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffes weit stärker als sonst. In diesem Falle ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoff zu reduciren, da man im metallischen Zustande kleine Mengen von Osmium im Iridium leicht an dem Verhalten in der Weingeistflamme entdecken kann. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxydes mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Befindet sich dasselbe in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und ist diese durch Königswasser vollkommen auflösbar, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, welche mit einer Vorlage versehen ist; bei vorsichtigem Destilliren und gutem Abkühlen der Vorlage hat man nach beendigter Operation in dem Destillate alles Osmium als Osmiumsäure. Um sicher zu seyn, dass man alles Osmium in die höchste Oxydationsstufe übergeführt und im Desillat erhalten habe, ist es rathsam, von neuem Königswasser in die Retorte zu giefsen und die Destillation so lange zu wiederholen, bis keine Osmiumsäure mehr übergeht. Man kann nun die Menge des Osmiums in der Osmiumsäure auf verschiedene Weise bestimmen.

Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius, am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen und mit Ammoniak oder einem anderen Alkali so zu sättigen, dass die Säure noch etwas vorwaltet. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine verschliefsbare Flasche, leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung hindurch und lässt dann die verkorkte Flasche einige Tage ruhig stehen, bis sich das Schwefelosmium vollständig abgesetzt hat. Letzteres wird auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil dasselbe Feuchtigkeit zurückhält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt 50 bis 52 Proc. — Fritzsche und Struve schlagen vor, das getrocknete Schwefelosmium zur Verjagung des überschüssigen Schwefels und der entstandenen Schwefelsäure in einem Strome von Kohlensäure zu erhitzen, darauf zu wiegen, durch Königswasser vollständig zu oxydiren, die Schwefelsäure mit Baryt auszufällen und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels im Schwefel-

osmium zu berechnen, wonach sich die Menge des Osmiums aus dem Verlust ergiebt. Claus macht darauf aufmerksam, dass, wenn die Auflösung der Osmiumsäure viel Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Schwefelwasserstoffgas, selbst wenn man die Säuren durch Alkalien abstumpft, nicht die ganze Menge des Osmiums als Schwefelosmium gefällt werden kann. Er schlägt für diesen Fall eine nochmalige Destillation der Auflösung vor, wobei die Osmiumsäure, indem sie sich weit früher verflüchtigt als die anderen Säuren, sehr gut von diesen getrennt werden kann. Der hieraus erwachsende Verlust an Osmium ist unbeträchtlich.

Ist die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man die Auflösung vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dass sich Quecksilberchlorür bilden kann. Der hierdurch erhaltene Niederschlag besteht dann aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält. Dieses Gemenge erhitzt man in einer Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas; die Dämpfe des Quecksilbers, sowie des Chlorürs, entweichen mit dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt, dessen Gewicht man alsdann bestimmt. Um das im Filtrate noch befindliche Osmium zu erhalten, neutralisirt man die Säure durch Ammoniak, dampft zur Trockne ab und erhitzt die Masse in einer Retorte, wobei das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt und das darin etwa enthaltene Quecksilber mit dem Chlorammonium als ein Doppelsalz verflüchtigt wird.

Nach Döbereiner kann man das Osmium aus Flüssigkeiten und selbst aus der Auflösung der Osmiumsäure in Kali durch Ameisensäure metallisch als ein tief dunkelblaues Pulver abscheiden. Diese Methode ist jedoch zur quantitativen Bestimmung des Osmiums weniger geeignet.

Die Trennung des Osmiums von anderen Metallen lässt sich wegen der Flüchtigkeit seines Oxydes, wenn die Verbindung auflösbar ist, leicht durch Erhitzen bewerkstelligen. Dagegen ist die Scheidung von Iridium aus der natürlich vorkommenden Legirung, Osmium-Iridium, sehr schwierig, weil eines Theils diese Legirung schwer auflösbar ist, andern Theils sich das Osmium in derselben durch Glühen bei Luftzutritt leicht zu Osmiumsäure oxydirt. Nach einem früheren Verfahren von Berzelius kocht man das in einem Stahlmörser äufserst fein gepulverte Osmium-Iridium zur Entfernung des abgeriebenen Eisens zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt hierauf das gut ausgewaschene Pulver mit dem gleichen Gewichte frisch geschmolzenen Salpeters in einer kleinen Porcellanretorte, versehen mit einer tubulirten Vorlage, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak führt. Anfangs giebt man sehr gelinde Hitze, damit die Gasentwickelung nicht zu heftig vor sich geht, verstärkt jedoch dieselbe gegen das Ende der Operation bis zum Weifsglühen. Nachdem die Gasentwickelung beendigt und die Retorte erkaltet ist, behandelt man den Inhalt derselben mit kaltem Wasser, bringt die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel und vermischt sie hierin mit so viel Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, dass sie stark sauer wird und nach Osmiumsäure riecht. Die klare Flüssigkeit wird in einer Retorte mit sehr gut abgekühlter Vorlage de-

stillirt, der ungelöste Rückstand ebenfalls mit Königswasser vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer gewissen Menge Osmium enthält. Den Rückstand in beiden Retorten nach der Destillation filtrirt man, versetzt mit Chlorkalium und verjagt die überschüssige Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure durch Eindampfen. Beim nunmehrigen Erhitzen der trockenen Salzmasse mit kohlensaurem Natron fängt man die entweichende Osmiumsäure wieder wie vorher auf und erhält beim Auflösen des Rückstandes in Wasser ungelöst bleibendes Iridiumoxyd, welches indessen immer noch einen gröfseren oder geringeren Antheil Osmium zurückhält. Man kann es hiervon befreien durch mehrmalige Reduction mit Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze, und nachherige Oxydation, indem man es an offener Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als noch der Geruch von Osmiumsäure zu bemerken ist. Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, wie oben angeführt wurde. Die kleine Menge dieses Metalls, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt wurde, ergiebt sich aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wiegt und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und Reduciren wieder bestimmt. — Fremy schlägt zur Trennung beider vor, sie aus der Auflösung in Königswasser durch Chlorammonium als Doppelsalze zu fällen, den Niederschlag mit Wasser anzurühren und durch das Gemenge schweflige Säure zu leiten. Das Iridiumchlorid zersetzt sich dabei in Sesquichlorid und bleibt in Lösung, während das Ammonium-Osmiumchlorid nicht zersetzt wird und in der Flüssigkeit ungelöst bleibt, wenn sie viel Chlorammonium enthält. Die Lösung setzt beim Verdunsten das Ammonium-Iridiumsesquichlorid in Krystallen ab, welche bei vorsichtigem Erhitzen metallisches Iridium in Krystallen zurücklassen. — Das Osmiumdoppelsalz verwandelt sich in einem Strome von Wasserstoffgas in metallisches Osmium.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Iridiums angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verluste bestimmt. Berzelius giebt hierzu folgendes Verfahren an: Das höchst fein zertheilte Osmium-Iridium wird in einem Gold- oder Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen. Man setzt letzteres nur nach und nach zu dem Metallpulver und wendet im Anfange so wenig an, dass das Pulver nur damit getränkt, nicht aber bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft begünstigt, die Oxydation sehr rasch von Statten geht. Ein Zusatz von etwas chlorsaurem Kali beschleunigt zwar die Auflösung des Metallpulvers sehr, doch kann bei dem starken Aufbrausen leicht ein Verlust entstehen. Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen und man fährt, wenn man ungefähr 1 Grm. des Metallpulvers angewendet hat, $1^1/_2$ Stunden damit fort, unter wiederholtem Umrühren der Masse mit einem kleinen goldenen Stabe. In der Regel bleibt beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser ein ungelöster, nicht oxydirter Rückstand; dieser wird mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, das blaue, ungelöste Iridiumoxyd vorsichtig vom nicht angegriffenen Metallpulver durch Schlämmen getrennt, das Gewicht des letzteren bestimmt und von der angewandten Menge abgezogen. Die alkalische Flüssigkeit

übersättigt man darauf mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Osmiumsäure entwickelt, verdunstet das Ganze, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, in einem offenen Gefäfse zur Trockne, löst die Salzmasse wieder in Wasser, versetzt die Lösung so lange mit kohlensaurem Natron, bis sie schwach alkalisch reagirt, dampft zur Trockne ein und erhitzt die Masse zum Glühen. Die Salzmasse wird nun abermals mit Wasser behandelt; riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so digerirt man sie so lange, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Beim Filtriren bleibt auf dem Filter schwarzblaues Iridiumoxyd, welches mit einer schwachen Auflösung von Chlorammonium gewaschen werden muss; zuletzt entfernt man den Salmiak mit etwas Weingeist. Das Iridiumoxyd wird dann mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, um etwa darin enthaltenes Rhodium oder Palladium zu trennen, und nun zum letzten Male mit Wasserstoffgas reducirt und gewogen.

Die beste Methode, das Osmium-Iridium zu zersetzen, ist die von Fritzsche und Struve [1]) angegebene. Man schmilzt hiernach in einem geräumigen Tigel über der Spirituslampe gleiche Theile von Kalihydrat und chlorsaurem Kali zusammen, und trägt in die geschmolzene Masse das Dreifache des Gewichts unzerkleinertes Osmium-Iridium ein. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, wo die Sauerstoffgasentwickelung aus dem chlorsauren Kali anfängt; mit dieser beginnt auch zugleich die Einwirkung der geschmolzenen Masse auf das Osmium-Iridium, was sich an der nun eintretenden gelbbraunen Färbung zu erkennen giebt. Die Masse fängt jetzt bei einer verhältnissmäfsig nur wenig erhöhten Temperatur an so stark zu schäumen und zu steigen, dass man das Feuer mäfsigen muss, und wird dabei so dickflüssig, dass sehr bald alles Osmium-Iridium, welches bisher auf dem Boden lag, in der durch die Sauerstoffgasentwickelung grofse Blasen werfenden Masse schwebend erhalten und dadurch der Einwirkung um Vieles zugänglicher gemacht wird. Von nun an bedarf es der weiteren Erhitzung fast gar nicht mehr; die Einwirkung schreitet energisch fort, die Masse nimmt eine fast schwarze Farbe an und die Operation ist beendigt, sobald das Schäumen aufhört und die Masse fest wird. Mit dem Festwerden beginnt nun auch eine geringe Entwickelung von Osmiumsäuredämpfen; das Erhitzen braucht man nicht mehr fortzusetzen. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und erhält eine orangegelbe Lösung, welche Osmium und Ruthenium enthält und einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich von dem nicht aufgeschlossenen Osmium-Iridium sehr leicht durch Schlämmen trennen lässt. — Die Verfasser empfehlen zu diesem Aufschlusse Tiegel von Eisen, bei deren Anwendung indessen zu berücksichsigen ist, dass die erhaltenen Producte sehr durch Eisenoxyd verunreinigt seyn müssen; aus ähnlichen Gründen sind Porcellan-, Platin- und Silbertiegel nicht gut anwendbar.

Viel leichter lassen sich andere Abänderungen des Osmium-Iridiums, welche sich durch eine dunkle Farbe von dem schwer zersetzbaren lichten Osmium-Iridium unterscheiden, mit diesem aber gemeinschaftlich vorkommen, zerlegen. Sie verlieren beim Erhitzen ihren metallischen Glanz und verbreiten dabei den durchdringenden Geruch der Osmiumsäure. Die Untersuchung geschieht, nach Berzelius, auf

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 483.

folgende Weise: Die Legirung wird in einem kleinen, gewogenen Platintiegel bei gelinder Weifsglühhitze geröstet. Nach einer Viertelstunde hat sie ihr Ansehen verändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt. Um das Rösten zu beschleunigen, benetzt man die innere Seite des glühenden Tiegels mit einem Glasstabe, welcher in rectificirtes Terpentinöl getaucht worden ist, wodurch das Iridium nicht nur durch den Dampf des Oels reducirt, sondern zugleich auch unter Erglühen mit Kohle verbunden wird, worauf es nach dem Verdunsten des Oels wieder mit dem Geruche nach Osmiumsäure verbrennt. Man wiederholt diese Operation so oft, bis kein Gewichtsverlust mehr dadurch entsteht. Der Rückstand wird mit Wasserstoffgas reducirt. — Ueber die Trennung des Osmiums von den anderen begleitenden Metallen s. Art. Platin. *Gr.*

Osmiumamalgam s. Osmium-Legirungen.

Osmiumbioxyd s. Osmiumoxyde.

Osmiumchloride. Das Osmium vereinigt sich mit Chlor in vier verschiedenen Verhältnissen: zu Osmiumchlorür: $Os\,Cl$, Osmiumsesquichlorid: $Os_2\,Cl_3$, Osmiumchlorid: $Os\,Cl_2$, und Osmiumtrichlorid: $Os\,Cl_3$.

Osmiumchlorür.

Einfach-Chlorosmium, $Os\,Cl$, entsteht, wenn man trockenes Chlorgas über Osmium leitet; bildet dunkelgrüne, sublimirbare Krystallnadeln. Es löst sich in Wasser, doch zersetzt es sich dabei, unter Bildung flüchtiger Osmiumsäure, welche sich auflöst, während metallisches Osmium in bläulichen Flocken niederfällt und Chlorwasserstoffsäure frei wird.

Osmiumchlorür-Doppelsalze. Das Osmiumchlorür bildet Doppelsalze mit Chlorammonium, Chlorkalium und Quecksilberchlorür. — Ammonium-Osmiumchlorür, Einfachchlorosmium-Salmiak, Einfach-Chlorosmiumammonium, $NH_4\,Cl + Os\,Cl$, ist wahrscheinlich die Verbindung, welche entsteht, wenn man das über erhitztes Osmium geleitete Chlorgas, dem noch Osmiumchlorid beigemengt ist, in wässerigem Ammoniak auffängt. Verjagt man aus der braunen Lösung durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und liefert beim Verdampfen bis zur Trockne einen braunen Rückstand, welcher, durch vorsichtiges Erhitzen im bedeckten Tiegel vom überschüssigen Chlorammonium befreit, eine grünliche Farbe annimmt. — Dieselbe Verbindung scheint sich auch zu bilden, wenn man Kalium-Osmiumchlorid in wässerigem Ammoniak löst; es bleibt dann ebenfalls ein dunkelgrünes Pulver zurück. Dampft man das Filtrat hiervon ab und erhitzt den Rückstand bis zur anfangenden Verflüchtigung des Salmiaks, so erhält man im Rückstande Ammonium-Osmiumchlorür, gemengt mit Chlorkalium. — Kalium-Osmiumchlorür, Einfach-Chlorosmiumkalium, $K\,Cl + Os\,Cl$, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumchlorür und Chlorkalium in möglichst wenig Wasser, Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit wenig Wasser, welches das überschüssige Chlorkalium gröfstentheils zurücklässt. Aus dieser Lösung erhält man das Doppelsalz beim Verdunsten in hellbraunen Säulen, aus welchen durch Weingeist das Osmium reducirt wird. — Oder man vermischt die wässerige

Lösung des Kalium-Osmiumchlorids mit Weingeist, filtrirt, destillirt das gelbe Filtrat oder setzt es der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, wobei sich eine ätherische Substanz entwickelt und viel metallisches Osmium niederfällt. Ueberlässt man das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich an den Wandungen des Gefäfses dunkelgrüne, undeutliche Krystalle ab, welche in Wasser viel leichter, als in Weingeist, mit grüner Farbe löslich sind. — Quecksilber-Osmiumchlorür, Einfachchlorosmium-Quecksilber, $Hg_2 Cl + Os Cl$. Ueberlässt man eine Lösung von Osmiumsäure in wässeriger Chlorwasserstoffsäure mit Quecksilber der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich, nach beendigter Reduction, aus der bräunlichen Flüssigkeit diese Doppelverbindung als ein durchsichtiges, glänzendes, purpurrothes, amorphes Salz, von metallischem Geschmacke ab. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Eisen oder Zink blofs Quecksilber, während Eisenosmiumchlorid oder Zinkosmiumchlorid in Lösung bleiben (Berzelius).

Osmiumsesquichlorid.

Osmiumsesquichlorür (Berzelius), Anderthalb-Chlorosmium, $Os_2 Cl_3$, ist bis jetzt nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Chlorammonium bekannt, und scheint eine braune oder purpurrothe Farbe zu besitzen. Stellt man gesättigte wässerige Osmiumsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruches zusammen, und dampft die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure ab, so bleibt ein glänzender, purpurner Firniss von metallischem Geschmack, welcher die Haut schwärzt, an der Luft weich wird und sich in Wasser und Weingeist löst. Die wässerige Lösung giebt mit Alkalien zuerst eine purpurbraune, klare Flüssigkeit, welche bei gelinder Digestion schwarzes Oxyd absetzt (Berzelius).

Osmiumsesquichlorid-Doppelsalze. Das Osmiumsesquichlorid bildet mit Chlorammonium und Chlorkalium Doppelsalze; letzteres jedoch ist noch zweifelhaft. Ammonium-Osmiumsesquichlorid, Anderthalbchlorosmium-Salmiak, Anderthalb-Chlorosmium-ammonium, $N H_4 Cl + Os_2 Cl_3$, wird erhalten durch Auflösen des Osmiumsesquioxyd-Ammoniaks in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der dunkelgelbbraunen Lösung zur Trockne. Es bildet eine braunschwarze, amorphe, luftbeständige Masse; schmilzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, wobei Osmium zurückbleibt. Es ist in Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich; wird es jedoch zu stark erhitzt, so bleibt ein unlösliches, basisches Salz in Form von braunen Flocken zurück; in Weingeist ist die Verbindung etwas weniger löslich. Aus der wässerigen Lösung fällt, selbst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure, Zink nur einen kleinen Theil des Osmiums, und Eisen gar nichts. — Kalium-Osmiumsesquichlorid, Anderthalbchlorosmium-Chlorkalium, $K Cl + Os_2 Cl_3$. Diese Verbindung ist noch zweifelhaft. Versetzt man gesättigte wässerige Osmiumsäure mit Kali, darauf mit Chlorwasserstoffsäure und lässt Quecksilber darauf einwirken, bis aller Geruch verschwunden ist, so erhält man beim Verdampfen des Filtrats ein mit freiem Chlorkalium gemengtes braunes Doppelsalz, wenig löslich in Weingeist (Berzelius).

Osmiumchlorid.

Zweifach-Chlorosmium, $Os Cl_2$, bildet sich, wenn man Chlor-

gas über erhitztes Osmium leitet, neben Osmiumchlorür, als ein dunkelgelber Nebel, welcher sich zu einem rothen Pulver verdichtet; es ist flüchtiger als das Chlorür. Bei Anwendung von feuchtem Chlorgase oder bei Einwirkung der Luft auf das Chlorid überzieht sich dieses zuerst mit einer durchsichtigen, gelben Schicht, nach und nach verwandelt es sich in eine dunkelzinnoberrothe, krystallinische Masse, welche in der Wärme der Hand schon schmilzt, und weiterhin in der Röhre in gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln und Blätter, ebenso leicht schmelzbar, welche wahrscheinlich einen gröfseren Wassergehalt, als die rothen Krystalle besitzen, vielleicht aber auch im Chlorgehalte verschieden sind. Das Osmiumchlorid löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe; mit mehr Wasser färbt sich die Lösung grün, wird darauf sehr bald undurchsichtig und zersetzt sich unter gänzlicher Entfärbung.

Osmiumchlorid-Doppelsalze. Kalium-Osmiumchlorid, Zweifach-Chlorosmiumkalium, $K\,Cl + Os\,Cl_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Theile von metallischem Osmium und Chlorkalium innig mengt und in einem Strome von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Chlorgas wird langsam absorbirt; um einen Verlust an Osmium zu verhüten, fängt man den nicht absorbirten Theil des Chlors in Ammoniak auf. Das überschüssige Chlorkalium wird mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand in heifsem Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf das Doppelsalz in dunkelbraunen, glänzenden, regelmäfsigen Octaëdern auskrystallisirt, welche ein zinnoberrothes Pulver geben. Das Salz verträgt gelindes Glühen, bei stärkerer Hitze aber entweicht Chlorgas neben wenig sublimirtem Osmiumchlorür, und Chlorkalium mit metallischem Osmium bleibt zurück. Mit Salpetersäure gekocht, entwickelt sich der charakteristische Geruch der Osmiumsäure. Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in kaltem Wasser mit citrongelber, noch leichter in kochendem mit brauner Farbe; beim Erkalten scheidet sich unzersetztes Salz als dunkler, krystallinischer Niederschlag wieder ab. Mit der wässerigen Lösung befeuchtetes Papier nimmt im Sonnenlichte durch Reduction eine nicht auszuwaschende blaue Farbe an. Die wässerige Lösung wird durch schweflige Säure selbst beim Kochen nicht verändert (Berzelius). — Eine Doppelverbindung von Kalium-Osmiumchlorid und Kalium-Iridiumchlorid, $2\,(K\,Cl\,.\,Ir\,Cl_2) + K\,Cl\,.\,Os\,Cl_2$, wird erhalten in braunschwarzen Octaëdern, wenn man das natürlich vorkommende Osmium-Iridium, mit Chlorkalium gemengt, in einem Strome von Chlorgas glüht. Dieses Salz, mit gleichviel kohlensaurem Natron gemengt und geglüht, entwickelt das meiste Osmium als Osmiumsäure, und lässt Iridiumsesquioxyd mit noch etwas Osmiumoxyd zurück, welches durch Digeriren mit Königswasser und Glühen des hierauf reducirten Iridiums an der Luft entfernt werden kann (Hermann).

Osmiumtrichlorid.

Dreifach-Chlorosmium, Osmiumsesquichlorid (Berzelius), $Os\,Cl_3$. Diese Verbindung ist für sich nicht bekannt, sondern nur als Doppelsalz mit Chlorammonium, als Ammonium-Osmiumtrichlorid, Dreifachchlorosmium-Salmiak, $3\,NH_4\,Cl + Os\,Cl_3$. Dieses Salz bildet sich, wenn man Osmiumsäure mit wässerigem Ammoniak sättigt, die Lösung einige Tage ruhig an einem dunklen Orte bei gewöhn-

licher Temperatur stehen lässt, dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit etwas Quecksilber schüttelt, bis der Geruch nach Osmiumsäure verschwunden ist, und die bräunlich purpurrothe Flüssigkeit, nach dem Abgiefsen des Quecksilbers, zur Trockne verdampft. Der dunkelbraune Rückstand wird mit Weingeist behandelt, wobei eine in Wasser mit braunrother Farbe lösliche Masse zurückbleibt, welche wahrscheinlich Ammonium-Osmiumsesquichlorid ist. Die prächtig rothe, weingeistige Lösung dagegen setzt beim freiwilligen Verdunsten das Ammonium-Osmiumtrichlorid als eine braune, verworren krystallinische Masse ab. Diese Verbindung zerlegt sich beim Erhitzen in Salmiak und Osmium; sie löst sich in wenig Wasser mit tief dunkelrother, in mehr Wasser mit purpur- oder rosenrother Farbe. Fixe Alkalien verändern in der Kälte die Farbe der Lösung nicht (Berzelius). *Gr.*

Osmium-Iridium, Osmiridium, eine natürlich vorkommende Legirung IrOs, welche Berzelius zusammengesetzt fand aus 49,34 Osmium, 46,77 Iridium, 3,15 Rhodium und 0,74 Eisen. Die letzteren beiden Metalle vertreten einen Theil des Iridiums. Doch scheinen auch Verbindungen mit höherem Osmiumgehalt vorzukommen, namentlich $IrOs_3$, worin Berzelius 25 Iridium und 75 Osmium fand. Diese Verbindung unterscheiden einige Mineralogen durch den Namen Irid-Osmium. — Von keiner Säure merklich angreifbar. Vor dem Löthrohre ist das Osmium-Iridium vollkommen unveränderlich, während Irid-Osmium, wie G. Rose gezeigt hat, durch starkes Erhitzen seinen Glanz verliert, und sich dunkel färbt. Erhitzt man es in einer Weingeistflamme, so zeigt es die Reaction des Osmiums, indem es diese Flamme gelblich roth färbt und stark leuchtend macht. — Findet sich als seltenere Einmengung im uralischen und brasilianischen Platinsande in Gestalt von kleinen platten Körnern oder kleinen tafelförmigen hexagonalen Krystallen, mit vollkommner basischer Spaltbarkeit. Es ist zinnweifs, wenig dehnbar, von 19,38 — 19,47 (Osmium-Iridium) und 21,1 — 21,2 (Irid-Osmium) specif. Gewicht. Beide Arten sind durch Quarzhärte ausgezeichnet. *Th. S.*

Osmium-Legirungen. Osmiumamalgam oder eine Verbindung des Osmiums mit Quecksilber erhält man, nach Tennant, wenn man wässerige Osmiumsäure durch Quecksilber zersetzt. Das so erhaltene, weiche Amalgam wird durch Auspressen des überschüssigen Quecksilbers fester. Beim Destilliren des Amalgams bleibt metallisches Osmium in Pulverform zurück. — Osmium-Gold ist eine sehr dehnbare Legirung; leicht löslich in Königswasser; die Lösung liefert bei der Destillation Osmiumsäure. — Osmium-Kupfer. Sehr dehnbare Legirung, welche sich gegen Königswasser wie Osmium-Gold verhält (Tennant). Osmium-Iridium, s. d. Art. *Gr.*

Osmiumoxyde. Das Osmium verbindet sich mit Sauerstoff in fünf Verhältnissen; die daraus entstehenden Verbindungen sind folgende: Osmiumoxydul, OsO; Osmiumsesquioxyd, Os_2O_3; Osmiumoxyd, OsO_2; Osmige Säure, OsO_3; Osmiumsäure, OsO_4. Die beiden letzteren sind im Art. Osmiumsäuren beschrieben.

Osmiumoxydul.

Formel: OsO, wird, nach Berzelius, durch gelindes Glühen

des Osmiumoxydulhydrats in einem verschlossenen Gefäfse erhalten. Es ist dunkelgrün, fast schwarz, und unterscheidet sich dadurch bedeutend von den Oxyden des Iridiums, dass es beim Erhitzen an der Luft das flüchtige, höchste Oxyd des Osmiums, die Osmiumsäure, giebt.

Osmiumoxydulhydrat entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Kalium-Osmiumchlorürs mit Kali versetzt; es scheidet sich dann nach einigen Stunden als grünschwarzer Niederschlag ab, welcher stets etwas Kali enthält, von welchem er durch Waschen mit Wasser nicht befreit werden kann. Das Filtrat behält etwas Oxydul mit grüngelber Farbe gelöst. Beim Erhitzen des Hydrats in verschlossenen Gefäfsen bis zum anfangenden Glühen entweicht alles Wasser, jedoch ohne eine Spur von Osmiumsäure; es verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern unter Reduction zu metallischem Osmium. In Wasserstoff liefert es bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwickelung, Wasser und metallisches Osmium. Das Osmiumoxydulhydrat löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, mit schwarzgrüner Farbe (Berzelius).

Osmiumsesquioxyd.

Osmiumsesquioxydul, (Berzelius), Os_2O_3, ist nur in Verbindung mit Ammoniak bekannt.

Osmiumsesquioxyd-Ammoniak, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumsäure in überschüssigem wässerigen Ammoniak. Erwärmt man die rothgelbe Flüssigkeit eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefäfse auf 40° bis 60° C., so tritt eine schwarzbraune Färbung ein, und zugleich entsteht ein Niederschlag (vergl. Oman-Osmiumsäure). Zuletzt verdampft man die dunkle Flüssigkeit, welche noch den gröfsten Theil gelöst enthält, in einem offenen Gefäfse, bis alles freie Ammoniak entwichen ist, und wäscht den schwarzen Niederschlag auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein braunschwarzes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen unter Zischen und Entwickelung von Stickgas und Wasserdampf und Reduction des Osmiums zersetzt, wobei die Masse leicht aus dem Gefäfse geschleudert wird. Mit wässerigem Kali gekocht, dann gewaschen und getrocknet, verpufft es beim Erhitzen mit einem Knalle. Das Osmiumsesquioxyd-Ammoniak löst sich wenig in Säuren mit brauner Farbe, ist in Wasser unlöslich und wird durch Ameisensäure nicht reducirt. Von Kali und kohlensaurem Kali wird es gelöst (Berzelius).

Osmiumoxyd.

Formel: OsO_2, wird, nach Berzelius, erhalten beim Erhitzen von Kalium-Osmiumchlorid mit trockenem kohlensauren Natron in einer Retorte nicht ganz bis zum Glühen; sobald keine Entwickelung von Kohlensäure mehr stattfindet, zieht man den Rückstand mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure aus, wonach reines Oxyd zurückbleibt. Es entsteht ebenfalls, wenn man trockenes Osmiumoxydhydrat in einem Strome von Kohlensäure erhitzt; mit dem Wasser entweicht dann stets etwas Osmiumsäure. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches bei Luftabschluss Rothglühhitze erträgt, ohne zersetzt zu werden, und durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird. Verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern.

Osmiumoxyd, blaues. Wird Osmium bei Luftzutritt in einer Retorte geglüht, so bildet sich zuerst ein weifses Sublimat von Osmiumsäure, hierauf blaues, bei durchfallendem Lichte grünes Oxyd (Vauquelin). Auch beim Erhitzen des Platinerzes erhält man dieses blaue, in Wasser unlösliche Sublimat (Descotils). Schweflige Säure bildet mit wässeriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit, welche als schwefelsaures blaues Osmiumoxyd zu betrachten ist. Vielleicht ist dieses blaue Oxyd ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxyd, oder von Oxydul und Oxyd (Berzelius).

Osmiumoxydhydrat. Wenn man eine gesättigte wässerige Lösung von Kalium-Osmiumchlorid mit etwas kohlensaurem Kali oder Natron versetzt, so färbt sich die Lösung allmälig schwarz und setzt schwarzes Oxydhydrat ab, welches durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von anhängendem Kali befreit werden kann. Das Filtrat ist blassgelb. Bei Anwendung von zu viel kohlensaurem Alkali bleibt das meiste Oxyd mit dunkelbrauner Farbe gelöst, scheidet sich aber langsam beim Hinstellen, sogleich beim Kochen fast vollständig ab. Das Oxyd, sowie das Oxydhydrat, lösen sich nicht in Säuren (Berzelius). *Gr.*

Osmiumoxydul und Osmiumoxydulhydrat s. Osmiumoxyde.

Osmiumsalmiak s. Osmiumchlorid-Doppelsalze unter Osmiumchloride.

Osmiumsäuren. Die beiden höchsten Oxydationsstufen des Osmiums sind Säuren, nämlich die osmige Säure: O_5O_8 und die Osmiumsäure O_5O_4.

Osmige Säure.

Syn. Osmiumtrioxyd, Osmiumsesquioxyd (Berzelius), OsO_3. Sie ist im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt; versucht man, sie abzuscheiden, so zerfällt sie in Osmiumsäure und Osmiumoxyd.

Osmigsaure Salze.

Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser mit schmutziggrüner Farbe löslich; diese Lösung erhält sich unzersetzt bei einem Ueberschuss des Alkalis; im anderen Falle aber zerfällt die Säure beim Abdampfen in Osmiumoxyd, welches sich ausscheidet, und in Osmiumsäure. In Alkohol sind sie unlöslich; das Barytsalz ist auch in Wasser unlöslich. Schwefelsäure zersetzt die Auflösung der osmigsauren Alkalien in Osmiumoxydhydrat, welches hartnäckig einen Theil der Säure zurückhält, und in Osmiumsäure. Auf Zusatz von schwefliger Säure entwickelt sich gleichfalls Osmiumsäure, aber es entsteht sogleich ein schön indigblauer Niederschlag. Salpetersäure oxydirt die osmigsauren Salze zu osmiumsauren Salzen.

Osmigsaures Kali: $KO.OsO_3$. Scheidet sich als rosenrothes Krystallpulver ab, wenn man eine Lösung von osmiumsaurem Kali mit einigen Tropfen Alkohol versetzt. Es wird auch schon durch blofses Abdampfen einer Lösung von osmiumsaurem Kali mit einem Ueber-

schuss von Kali gebildet (Fremy, Claus). In gröfseren Krystallen erhält man dieses Salz, wenn man eine gemengte Lösung von osmiumsaurem und salpetrigsaurem Kali einige Zeit ruhig stehen lässt. Die Krystalle haben eine dunkle, granatrothe Farbe. — Das Natronsalz lässt sich wie das Kalisalz erhalten, krystallisirt aber wegen der Leichtlöslichkeit viel schwieriger. Die Lösungen beider Salze werden von Ammoniak reducirt. Chlorammonium erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher, mit Wasserstoff reducirt, metallisches Osmium mit metallischem Glanze liefert.

Osmiumsäure.

Formel: OsO_4. Diese Säure bildet sich stets, wenn Osmium oder eine der niedrigeren Oxydationsstufen desselben bei Luftzutritt stark erhitzt werden; ferner durch Auflösen des bei Luftabschluss minder stark geglühten Osmiums in Salpetersäure oder Königswasser, sowie auch beim Glühen von Osmium mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, und bei der Zersetzung des osmiumsauren Alkalis durch eine Säure.

Zur Darstellung der Osmiumsäure erhitzt man, nach Berzelius, Osmium in einer Kugelröhre zum Glühen und leitet einen langsamen Sauerstoffgasstrom darüber. Die meiste Osmiumsäure setzt sich in einer neben der ersten Kugel befindlichen zweiten, gut abgekühlten ab; 2 bis 3 Proc. gehen mit dem Sauerstoffgase weiter, welches man, zur Gewinnung derselben, durch eine wässerige Lösung von Ammoniak oder Kali leitet. Wöhler stellt die Osmiumsäure aus dem in Königswasser unlöslichen Theile der Platinrückstände auf folgende Weise dar: Dieser Rückstand wird, ohne ihn fein zu reiben, mit seinem gleichen Gewichte fein zerriebenen, geschmolzenen Chlornatriums gemischt, in einer weiten und langen Glasröhre bis zum schwachen Glühen erhitzt; alsdann lässt man einen nicht zu starken Strom feuchten Chlorgases darüber streichen. Hierbei bilden sich Chloriridium-Natrium und Chlorosmium-Natrium; durch die Feuchtigkeit des Chlors scheint aber das Chlorosmium sogleich wieder in der Art zersetzt zu werden, dass sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, welche letztere in einen, am anderen Ende der Glasröhre angebrachten tubulirten Ballon sublimirt. Die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure werden mittelst einer Gasleitungsröhre aus diesem Ballon in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich dieselben auflösen. Nach beendigter Operation, bei welcher man stets den gröfsten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält, bringt man den mit Chlor behandelten, schwach zusammengesinterten Inhalt der Glasröhre, sammt dieser in einen hohen Cylinder voll Wasser, wodurch man eine tiefbraunrothe Auflösung des Iridiumdoppelsalzes erhält, welche noch stark nach Osmiumsäure, vom zersetzten Chlorosmium herrührend, riecht. Um auch diesen Antheil von Osmiumsäure zu gewinnen, versetzt man, zur vollständigen Oxydation des Osmiums, die abgegossene Flüssigkeit mit starker Salpetersäure, destillirt mehrere Male, unter jedesmaligem Zusatz von Salpetersäure, fast bis zur Trockne ab, und leitet die Dämpfe in verdünntes Ammoniak oder Kalihydrat. Nach Wollaston bringt man ein inniges Gemenge von 3 Thln. Osmium-Iridium und 1 Thl. Salpeter in einem hessischen Tiegel zum starken Rothglühen, bis die Masse teigig wird und Dämpfe von Osmiumsäure entwickelt, löst sie nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung in einer Re-

torte mit soviel, durch ihr gleiches Gewicht Wasser verdünnter, rauchender Schwefelsäure, als zur Sättigung des Kalis erforderlich ist, und destillirt rasch, so lange noch Osmiumsäure übergeht. Diese überzieht die Vorlage mit einer weifsen Rinde, und schmilzt dann unter der wässerigen Flüssigkeit in Tropfen zusammen.

Die Osmiumsäure bildet im wasserfreien Zustande, durch Oxydation des Osmiums erhalten, eine weifse, krystallinische Masse, und sublimirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Durch die Wärme der Hand wird sie weich, schmilzt bei etwas erhöhter Temperatur zu einer öligen Flüssigkeit und bildet nach dem Erkalten eine durchscheinende, krystallinische Masse; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich. Auf glühenden Kohlen wird sie unter heftiger Detonation reducirt. Selbst in der Kälte besitzt die Osmiumsäure einen sehr starken, stechenden, höchst unangenehmen Geruch, welcher etwas an Chlor und Jod erinnert; ihr Dampf greift die Augen und Respirationsorgane an, und bewirkt schon in geringer Menge eingeathmet, langwierige Schleimabsonderungen; die Säure schmeckt ätzend und brennend. In Wasser löst sich dieselbe nur langsam auf, damit erhitzt, schmilzt sie unter demselben zu Kügelchen, wie Phosphor, wenn er unter Wasser geschmolzen wird. Die wässerige Lösung riecht selbst in der Kälte stark, ist farblos und röthet Lackmus fast gar nicht, oder doch nur sehr schwach. Die Säure löst sich auch in Alkohol und Aether; nach einiger Zeit aber wird sie aus diesen Lösungen reducirt, vorzüglich unter Einwirkung des Sonnenlichtes. — Alkalien färben die wässerigen Lösungen der Osmiumsäure gelb, und lassen den Geruch verschwinden; nach und nach aber wird die Säure zu osmiger Säure reducirt, besonders bei Gegenwart von etwas Alkohol (Claus).

Die freie Osmiumsäure scheint durch die neutralen Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde keine Fällungen zu geben, wohl aber, wenn die freie Säure gesättigt wird. In Auflösungen von neutralem essigsauren und salpetersaurem Bleioxyd entsteht durch Osmiumsäure erst auf Zusatz von Ammoniak ein dunkelbrauner Niederschlag. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt die Osmiumsäure und bewirkt in den Auflösungen derselben einen schwarzen Niederschlag. Zinnchlorür bewirkt eine braune Fällung, löslich in Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalle, auch Quecksilber, reduciren das Osmium metallisch aus einer Auflösung der Osmiumsäure, bei Zusatz einer anderen Säure; eine Ausnahme hiervon machen Gold, Platin, Rhodium und Iridium; auch Zink bewirkt diese Reduction nur langsam und unvollständig. Die Auflösung der Osmiumsäure wird durch ein schwefligsaures Salz tiefblauviolett gefärbt, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmium ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farblos, während der schwarze Niederschlag sich gleichzeitig vermehrt. Schwefelwasserstoffgas giebt in den Auflösungen der Osmiumsäure einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelosmium, der aber suspendirt bleibt und sich auf Zusatz einer anderen Säure leicht absetzt. Schwefelammonium bewirkt einen braunen, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag. Fast alle organischen Substanzen reduciren die Osmiumsäure aus ihren Lösungen in Wasser, wenn auch nicht sogleich, und bewirken theils einen blauschwarzen Niederschlag, theils nur eine violette Färbung. Galläpfeltinctur färbt die wässerige Lösung der Osmiumsäure anfangs purpurn, dann

dunkelblau, durch Bildung von blauem Oxyde. Einige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, scheinen auch nach längerer Zeit in der Auflösung der Osmiumsäure keine Veränderungen hervorzubringen, Fette dagegen sehr leicht. Auf der Haut, wie auf Leinen, macht die Säure einen schwarzen Fleck. — Versetzt man eine wässerige Lösung der Osmiumsäure mit einer stärkeren Mineralsäure, so färbt sich die Lösung gelbroth und riecht stark nach Osmiumsäure.

Osmiumsaure Salze.

Die Osmiumsäure ist eine schwache Säure; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden sehr leicht zersetzt, sogar schon durch Kochen mit Wasser. Sie haben eine gelbe bis gelbrothe Farbe und zeigen keinen Geruch nach Osmiumsäure.

Osmiumsaures Ammoniak. Osmiumsäure mit Ammoniak übergossen, vereinigt sich damit unter Wärmeentwickelung, so dass sie zu gelben, niedersinkenden Tropfen schmilzt. Beim Erkalten bildet das Salz eine pomeranzengelbe, nicht krystallinische Masse; welche an der Luft stark nach Osmiumsäure riecht und in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist (Berzelius).

Osmiumsaures Kali. Durch Vermischen der Säure mit wässerigem Kali, oder Sättigung von Kalihydrat mit dem Dampfe derselben erhalten (Berzelius), oder, nach Tennant, durch Glühen von Osmiumsäure mit Kalihydrat oder Salpeter. Das Salz ist dunkelroth, die Lösung ist gelb gefärbt.

Osmiumsaurer Kalk. Wässerige Osmiumsäure bildet mit Kalk eine hellgelbe Flüssigkeit, welche mit Galläpfeltinctur einen dunkelrothen Niederschlag giebt (Tennant). Wenig Ameisensäure fällt die Lösung metallisch blau. — Der osmiumsaure Kalk fällt Zinnchlorür braun; Bleisalze gelbbraun und Quecksilberlösungen weifs (Tennant).

Gr.

Osmiumsalze. Die drei niedrigsten Sauerstoffverbindungen des Osmiums haben, als Basen, die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, die beiden höchsten Oxydationsstufen besitzen den Charakter der Säuren (s. osmigsaure und osmiumsaure Salze unter Osmiumsäuren). Die Sauerstoffsalze des Osmiums sind im Ganzen nur wenig untersucht; sie zersetzen sich alle sehr leicht, indem sich die niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Osmiums in Osmiumsäure und metallisches Osmium verwandeln; genauer kennt man die Haloidsalze, von diesen jedoch nur die Chlorverbindungen; die den Iridiumsalzen entsprechenden Cyan- und Jodverbindungen sind noch nicht dargestellt. Die Osmiumoxydulsalze sind theils dunkelblaugrün, theils braungrün. Das Osmiumsesquioxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, und giebt mit Ammoniak eine dunkelbraune Verbindung. Die Osmiumoxydsalze, wenigstens das schwefelsaure Salz, ist ein dunkelbraungelber, in Wasser löslicher Syrup; die Lösung wird durch Alkalien gefällt, und giebt mit Chlorbaryum einen gelben Niederschlag. Das Osmiumchlorid und die Chlorid-Doppelsalze, lassen beim Erhitzen mit Kalihydrat schwarzes Osmiumoxyd fallen; Ammoniak und kohlensaure Alkalien bewirken beim Erhitzen braune Niederschläge; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen gelblich weifsen Niederschlag, der bei Behandlung mit Ammoniak röthlich braun wird; durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium werden erst nach

längerem Stehen bräunlichgelbe Niederschläge von Schwefelosmium hervorgebracht. *Gr.*

Osmiumsesquichlorid s. Osmiumchloride.

Osmiumsesquioxyd } s. Osmiumoxyde.
Osmiumsesquioxydul }

Osmium-Sulfurete. Das Osmium bildet mit dem Schwefel vier Verbindungen. Beim Erhitzen von Osmium und Schwefel in einer Retorte verbrennt ersteres im gebildeten Schwefeldampfe lebhaft zu Schwefelosmium. Schwefelwasserstoffgas fällt aus den chlorwasserstoffsauren Lösungen sämmtlicher Osmiumoxyde Schwefelosmium, aus den rosenrothen, Sesquioxyd haltenden, jedoch schwierig. Alles so erhaltene Osmium-Sulfuret ist dunkelgelbbraun und wenig löslich in Wasser mit dunkelgelber Farbe; leichter in Salpetersäure, welche schwefelsaures Oxydul, und beim Erwärmen Osmiumsäure und schwefelsaures Osmiumoxyd bildet. 1) Zweifach-Schwefelosmium, OsS_2. Dunkelbraungelber Niederschlag, welcher beim Versetzen des Kalium-Osmiumchlorids mit Schwefelwasserstoffgas entsteht; wenig löslich in Wasser mit gelber oder rothgelber Farbe. 2) Drittehalb-Schwefelosmium, $OsS_2 . OsS_3$. Durch Glühen des Vierfach-Schwefelosmiums im luftleeren Raume erhalten; wird beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas sehr langsam zu Osmium reducirt. 3) Dreifach-Schwefelosmium, OsS_3. Durch Fällen der rosenrothen Lösungen des Sesquioxyds mit Schwefelwasserstoffgas erhalten, wenn diese, damit gesättigt, längere Zeit in einer verschlossenen Flasche einer Temperatur von 50° bis 70° C. ausgesetzt werden. Verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. 4) Vierfach-Schwefelosmium, OsS_4. Wird erhalten durch Fällen einer angesäuerten, wässerigen Lösung von Osmiumsäure als schwarzer Niederschlag. Im luftleeren Raume geglüht, entwickelt derselbe Schwefel, und zeigt dann bei einer gewissen Temperatur eine Feuererscheinung, unter Decrepitiren, wird grau und metallglänzend und geht in Drittehalb-Schwefelosmium über. Dieses Sulfuret löst sich nicht in ätzenden, kohlensauren und Schwefel-Alkalien auf (Berzelius). *Gr.*

Osmiumtrichlorid s. Osmiumchloride.

Osteolith (in Bezug auf die ähnliche Zusammensetzung des in den Thierknochen vorhandenen phosphorsauren Kalkes) ist ein im zersetzten Dolerit bei Hanau lagerartig vorkommender, derber phosphorsaurer Kalk, im Wesentlichen aus $3 CaO . PO_5$ bestehend. Bromeis fand ihn zusammengesetzt aus 36,88 Phosphorsäure, 49,44 Kalkerde, 0,47 Talkerde, 0,76 Kali, 0,62 Natron, 0,93 Thonerde, 1,85 Eisenoxyd, 1,81 Kohlensäure, 4,50 Kieselerde, 2,28 Wasser und einer Spur Chlor (99,51). Möglicherweise stammt dieses Mineral von der Zersetzung des in den Doleriten und Basalten auftretenden Apatits her. In Bezug auf sein massenhaftes Vorkommen und den Werth des phosphorsauren Kalkes in der Agricultur ist es von besonderer Wichtigkeit. *Th. S.*

Ostranit (nach einer Göttin der nordischen Mythologie) nannte Breithaupt ein angeblich aus Norwegen stammendes Mineral,

welches in mehrfacher Beziehung dem Zirkon nahe stehen dürfte, sich jedoch besonders durch seine Krystallform (rhombisches Prisma) davon unterscheiden soll. Chemisch nicht näher untersucht, weil es bisher an Material dazu mangelte. *Th. S.*

Othyl nennt Williamson das hypothetische sauerstoffhaltige Radical der Essigsäure, welches zu dieser in der nämlichen Beziehung steht, wie das alte sauerstoffhaltige Benzoyl zur Benzoësäure. *H. K.*

Ottrelit (nach seinem Fundort Ottrez in Luxemburg). Zwei sehr nahe mit einander übereinstimmende Analysen von Damour ergeben die Formel dieses Minerals:

$$= \left.\begin{matrix}3\,FeO\\3\,MnO\end{matrix}\right\} 2\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3) + 3\,HO.$$

Betrachtet man das Wasser hierin als basisches, setzt also $3\,HO = FeO$ oder MnO, so verändert sich die Formel zu

$$2\,(RO)\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3$$

und erinnert in dieser Gestalt an die Formel des Nephelin:

$$2\,(RO)\,.\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3).$$

In der That sind beide Mineralien homöomorph. Der Ottrelit krystallisirt in hexagonalen Tafeln mit basischer Endfläche, spaltbar basisch (Blum) oder parallel den Seitenflächen (Naumann). — Zum Ottrelit rechnet Dana auch den Phyllit Thomson's, nach dessen Analyse bestehend aus 38,40 Kieselerde, 23,68 Thonerde, 17,52 Eisenoxyd (und Eisenoxydul?), 8,96 Manganoxydul, 6,80 Kali und 4,80 Wasser (100,16). Diese Zusammensetzung führt jedoch keinesfalls zur Formel des Ottrelit, indem der Thonerdegehalt des Phyllit, selbst wenn man alles Eisen als Oxydul annimmt, dazu schon an und für sich beträchtlich zu grofs ist. — Der Ottrelit ist graulich schwarz, grünlich schwarz, dunkel lauchgrün bis schwarz. Härte zwischen Quarz und Feldspath. Die Krystalle haben äufserlich einen etwas fettartigen Glasglanz, auf dem Bruche erscheinen sie matt. Sie finden sich im Thon- und Talkschiefer der genannten Gegend phorphyrartig eingewachsen. Der Phyllit kommt auf ähnliche Art und in grofser Verbreitung in den Gegenden von Sterling, Goschen, Chesterfield u. s. w., in Nordamerika (Massachusets) vor. *Th. S.*

Oxaläther s. Oxalsaures Aethyloxyd.

Oxalamid syn. mit Oxamid.

Oxalamylsäure s. saures oxalsaures Amyloxyd.

Oxalessigsäure nennen Dumas und Piria[1]), auf Grund einer eigenthümlichen Betrachtungsweise ihrer chemischen Constitution, die Weinsteinsäure. *H. K.*

Oxalit s. Humboldtit.

Oxalium, Sauerkleesalz syn. mit doppelt-oxalsaurem Kali (s. d. Art.)

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 5, p. 353.

Oxalmethylovinid syn. mit Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd (s. unter Oxalsaure Salze).

Oxalsäure. Kleesäure. Sauerkleesäure. Zuckersäure zum Theil. Diese starke Pflanzensäure war im Sauerkleesalz schon früher bemerkt und für Essigsäure oder Weinsäure gehalten. 1773 ward die Säure des Sauerkleesalzes von Savary wieder untersucht, ohne aber die Natur derselben zu erkennen. 1776 stellte Scheele die Zuckersäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker dar, und erkannte später, dass diese Säure identisch sey mit derjenigen, welche er erhielt, indem er Sauerkleesalz durch essigsaures Blei fällte und aus dem Bleisalz die Säure schied. Die Zusammensetzung der Oxalsäure wurde erst 1816 von Döbereiner und später von Berzelius genau bestimmt, nachdem Dulong erkannt hatte, dass die wasserfreien oxalsauren Salze keinen Wasserstoff enthalten.

Das Oxalsäurehydrat ist $HO . C_2O_3$; krystallisirt enthält die Säure noch 2 Aeq. Wasser und ist dann $HO . C_2O_3 + 2HO$. Gerhardt und Gmelin nehmen die Oxalsäure für eine zweibasische Säure, besonders wegen der Leichtigkeit, mit der sie saure Salze und Doppelsalze bildet, sie ist dann $2HO . C_4O_6$, oder nach der von Gmelin angenommenen Bezeichnungsweise ist das Hydrat $C_4H_2O_8$, in welcher Verbindung der Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann.

Die Oxalsäure kommt sehr häufig im Pflanzenreich vor, frei soll sie sich unter den Säuren der Kichererbse (*Cicer arietinum*) finden, meistens kommt sie an Basen gebunden vor, als Kalisalz in Oxalis- und Rumex-Arten; als Natronsalz in Salzsola- und Salicornia-Arten; als Kalksalz in sehr vielen Pflanzen, theils in den Wurzeln wie von Rheum, Valeriana, von Gentiana, Zingiber u. s. w.; theils in Rinden, so in der Chinarinde, im Zimmt, in Eichenrinde u. v. a.; in manchen Blättern, wie in denen der Rosskastanie, dann in vielen Flechten, bei denen der oxalsaure Kalk oft mehr als die Hälfte des Gewichts desselben ausmacht; der oxalsaure Kalk findet sich überhaupt in den Zellen vieler Pflanzen theils gelöst, theils in Krystallen abgeschieden. Er findet sich ferner im menschlichen Harn, namentlich in manchen Krankheiten, auch im Harn einzelner Thiere; dann in Harnsedimenten und in Harnsteinen, im Schleim der Gallenblase bei Menschen und Thieren, in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe. Oxalsaures Eisenoxydul als Humboldtit oder Oxalit kommt in Braunkohlenlagern vor. Oxalsäure wird leicht erhalten als eines der letzten Oxydationsproducte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die meisten organischen Substanzen, ebenso beim vorsichtigen Schmelzen vieler organischer Verbindungen, z. B. Weinsäure, mit Kalihydrat, bei der Oxydation einzelner Substanzen, z. B. Harnsäure, durch Bleihyperoxyd und Manganhyperoxyd oder durch Chlor; in geringer Menge beim Erhitzen von Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure; ferner entsteht sie beim Verwesen von Harnsäure (im Guano); diese Säure bildet sich (nach Gmelin) auch bei der Bereitung von Kalium aus kohlensaurem Kali mit Kohle.

Zur Darstellung der freien Säure ward früher eine Lösung von Sauerkleesalz in heifsem Wasser mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; das weifse unlösliche Salz wird ausgewaschen, und der Niederschlag mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von 10fach verdünntem Schwefelsäurehydrat digerirt; auf 100 Theile Sauerkleesalz sind 71 Thle. Schwe-

felsäurehydrat erforderlich. Das die freie Oxalsäure enthaltende Filtrat wird eingedampft, und so die Säure krystallisirt erhalten; durch Umkrystallisiren wird sie von etwa anhängender Schwefelsäure befreit.

Fast alle Oxalsäure wird jetzt wohl durch Oxydation von Zucker erhalten; zur Verwandlung desselben wird diese Substanz mit Salpetersäure erhitzt; ein zu starkes Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure verringert die Ausbeute an Oxalsäure, indem sich mehr Kohlensäure bildet.

1 Thl. reiner trockener Zucker wird in einem langhalsigen Kolben mit $8^1/_4$ Thln. Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht übergossen; man erwärmt die Lösung, aus welcher sich Stickoxyd und Kohlensäure in reichlicher Menge entwickeln, zuletzt bis zum Kochen, und dampft die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade auf $^1/_6$ ihres Volums ein; beim Erkalten krystallisirt der gröfsere Theil der Oxalsäure. Die Mutterlauge wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Von 100 Zucker werden 58 bis 60 Oxalsäure erhalten (Schlesinger).

Viel vortheilhafter soll das Verfahren von Thompson [1]) seyn, hiernach werden 7 Thle. Zucker mit 46 bis 48 Thln. Salpetersäure (von 1,245 specif. Gew. bei 15° C.) übergossen, die Flüssigkeit wird in einem Wasserbade 48 Stunden auf 60° erhitzt; nach zweitägigem Stehen scheidet sich ein grofser Theil der krystallisirten Oxalsäure aus; die Lauge wird dann im Wasserbade eingedampft und krystallisirt; die Menge der erhaltenen Oxalsäure ist fast dieselbe, wie die Menge des verwendeten Zuckers. Die Zersetzung hierbei ist folgende:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Rohrzucker.}} + 7\,\dot{N}O_5 = 6\,CO_2 + 7\,\dot{N}O_2 + 2\,HO + \underbrace{3(HO.C_2O_3 + 2\,HO)}_{\text{krystallisirte Oxalsäure.}}$$

Nach anderen Angaben soll beim vorsichtigen Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure, von 1,20 bis 1,27, im Wasserbade bei etwa 52° von 1 Zucker und 8 bis 9 verdünnter Säure $1^1/_4$ Oxalsäure erhalten werden; ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure soll die Ausbeute von Oxalsäure merkbar erhöhen.

Statt Hutzucker lässt sich im Grofsen vortheilhaft Zuckersyrup oder Stärkezucker verwenden; das rohe Stärkemehl, wie man es durch Waschen von zerriebenen Kartoffeln oder Rostkastanien erhält, wird mit Wasser, welches 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure enthält, gekocht, bis alles Stärkemehl in Zucker umgewandelt ist; die Lösung wird dann im Wasserbade eingedampft bis zu einem specifischen Gewicht von 1,45 (bis eine Gallone 14 bis $14^1/_2$ Pfd. wiegt). Der Zuckersyrup wird dann mittelst Salpetersäure von 1,20 bis 1,27 specif. Gewicht zusammengebracht, und damit im Wasserbade erwärmt. 100 Zuckersyrup sollen 105 bis 110 Oxalsäure geben [2]).

Das Stickoxydgas, welches sich bei dieser Oxydation bildet, kann durch Zusammenbringen mit Luft und Wasser, oder wenn es mit Luft über poröse Körper geleitet wird, wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Der mit Salpetersäure bereiteten Oxalsäure hängen meist noch geringe Spuren dieser Säure an; man lässt die krystallisirte Säure, um

---

[1]) Buchner's Repertor. f. Pharm. [3] Bd. I, S. 383.

[2]) Chem. Gazette 1852. Mardi 15, p. 112. — Journ. f. prakt. Chem. LVI, S. 173.

sie zu reinigen, in heifser Luft vollständig verwittern, trocknet sie bei 100°, und krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Säure enthält zuweilen noch Spuren von Kali- oder Kalksalz beigemengt; um sie davon zu reinigen, wird sie sublimirt; die bei 100° getrocknete Säure wird in einen Kolben gebracht, der in ein Oelbad so weit eingesetzt ist, dass das Oel aufsen etwas höher steht, als das Krystallpulver im Inneren des Kolbens; es wird nun vorsichtig erhitzt, und die Temperatur auf 150° bis 160° erhalten; die Säure sublimirt in feinen Krystallnadeln, die nach dem Absprengen des Kolbenbodens herausgenommen werden; es ist jetzt reines wasserfreies Oxalsäurehydrat, $\ddot{H}O . C_2O_3$.

Die sublimirte Oxalsäure bildet eine weifse, zusammenhängende, krystallinische Masse, oder feine wasserhelle glänzende und harte Krystallnadeln; die feste Säure ist geruchlos, ihre Dämpfe riechen stechend sauer, sie hat einen stark sauren Geschmack, ist bei Mittelwärme schon etwas flüchtig, doch erst bei 135° fängt sie an, ohne zu schmelzen, merkbar zu verdampfen; zwischen 150° und 160° sublimirt sie am schnellsten noch ohne Zersetzung; bei 165° bis 170° zersetzt ein kleiner Theil der Säure sich schon, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und das Sublimat färbt sich etwas gelb. Bei 212° (Turner) schmilzt die Säure, und geräth bei 216° (Schlesinger) in lebhaftes Sieden, ein Theil derselben zersetzt sich hierbei. Bei 222° geht Wasser fort, und bei 227° sublimiren grofse schöne Nadeln, vielleicht wasserfreie Oxalsäure, C_2O_3, die bis jetzt noch nicht bekannt ist; bei 232° zersetzen sich diese Nadeln in gasförmige Producte. Das Oxalsäurehydrat zieht an der Luft schnell Wasser an; die sublimirte Säure erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Wasser, aus wässeriger Lösung krystallisirt die wasserhaltende Säure, $\ddot{H}O . C_2O_3 + 2\ddot{H}O$, aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln, aus verdünnterer Lösung beim freiwilligen Verdampfen in grofsen Krystallen des 2- und 1gliedrigen Systems, welche geschobene vierseitige, am Ende gerade abgestumpfte, oder zweiseitig zugespitzte Prismen bilden, das specif. Gewicht derselben ist 1,64 bei 4°; ihre cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,02748.

Die Säure schmeckt stark sauer und röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 6,9 krystallisirte Säure, bei 12° schon 10,5 Säure, bei 15° — $11\frac{1}{2}$ Säure, siedendes Wasser löst sie fast in jedem Verhältniss auf, da auch der Schmelzpunkt der Krystallwasser enthaltenden Säure nahe bei 100° liegt. Alkohol löst die Säure auch ziemlich leicht, in Aether ist sie wenig löslich. In verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. In gröfseren Gaben, z. B. 1 Loth, wirkt sie tödtlich, in kleineren Dosen ist sie unschädlich.

Die Säurekrystalle verlieren das Krystallwasser nicht bei 20°, selbst nicht in trockener Luft; in höherer Temperatur, zuletzt auf 100° erwärmt, geben sie es jedoch vollständig ab, und es bleibt das Säurehydrat zurück. Schnell auf 98° bis 100° erhitzt, schmilzt die wasserhaltende Säure und siedet dann schon bei 155°, ohne Abscheidung von Kohle, unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser- und Ameisensäure, von welcher letzten sich 1 Thl. aus 2 Thle. Oxalsäure bilden soll, wenn rasch erhitzt wird (Gay-Lussac):

$$2\,(C_2O_3\,.\,HO) = 2\,CO_2 + \underbrace{HO\,.\,C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Die Oxalsäure dient für technische Zwecke, sie wird namentlich in der Kattundruckerei in grofser Menge gebraucht; oxalsaure Thonerde, besser noch freie Oxalsäure, sind vorgeschlagen zur Reinigung des Zuckers vom Kalk, und namentlich zum Fällen des Kalks aus hartem Brunnenwasser, welches als Trinkwasser, zur Speisung von Dampfkesseln oder für andere technische Zwecke verwendet werden soll; dieser Anwendung stellt sich der Preis der Säure und ihre Wirkung auf den thierischen Organismus entgegen. Die Säure dient in der analytischen Chemie zum Erkennen und zum Abscheiden des Kalks.

Verwandlungen der Oxalsäure. 1) Durch Wärme. Es ist oben angeführt, dass die Säure beim raschen Erhitzen theilweise zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Ameisensäure. Werden die Säuredämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so zerlegt sie sich, ohne Kohle abzuscheiden, vollständig in gasförmige Producte. Die Zersetzung geht in ganz gleicher Weise vor sich, wenn die Säure in Berührung mit Platinschwamm oder Bimsstein erhitzt wird.

2) Durch Sauerstoff. Wässerige Oxalsäure mit Platinmohr in Berührung, oxydirt sich an der Luft langsam zu Kohlensäure.

3) Durch Salpetersäure. Trockenes Oxalsäurehydrat in mäfsig erwärmter, rauchender Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Erkalten heraus. Reinsch hält diese Krystalle, ohne einen Grund dafür nachgewiesen zu haben, für eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure und Salpetersäure. Beim Kochen zersetzt die Salpetersäure die Oxalsäure langsam zu Kohlensäure und Wasser.

4) Durch Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure löst die Oxalsäure ohne sie zu zersetzen. 1 Thl. Oxalsäure, mit 4 Theilen Schwefelsäure von 1,4 specif. Gewicht erhitzt, zersetzt sich erst bei längerem Sieden, bei 134° fängt die Gasentwickelung an; bei 143° ist sie sehr lebhaft und bei 155° hört sie auf, es bilden sich Kohlensäure und Kohlenoxyd und eine geringe Menge Ameisensäure (etwa $^1/_{200}$ der Oxalsäure). Beim Erwärmen von krystallisirter Säure mit Schwefelsäurehydrat erfolgt die Zerlegung bei 110° bis 115°, es bilden sich gleiche Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

5) Durch Phosphorsäure. 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure mit 10 Thln. Phosphorsäure von 1,3 specif. Gewicht zerlegt sich vollständig zwischen 140° und 163°, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und sehr wenig (etwa $^1/_2$ Proc. der Oxalsäure) Ameisensäure.

6) Durch Chlor. Trockenes Chlorgas wird von getrockneter Oxalsäure absorbirt; es bildet sich eine weifse Substanz (vielleicht C_2HO_4Cl?), welche in Berührung mit Wasser sogleich zerfällt in 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Salzsäure. — Die Krystallwasser enthaltende Säure wird durch Chlor sogleich in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt.

7) Durch unterchlorige Säure. Diese oxydirt die Oxalsäure sogleich zu Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor.

8) Durch Brom. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit überschüssigem Kali oder Natron wird durch Brom nicht in der Kälte, aber leicht bei 40° bis 50° zersetzt, es bildet sich Kohlensäure und Brommetall.

9) Durch wässerige Jodsäure und Ueberjodsäure. Die Zersetzung einer wässerigen Lösung von Oxalsäure durch Jodsäure oder Ueberjodsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; Wärme, Licht, die Gegenwart von Platinschwamm oder Kohlenpulver beschleunigen etwas die Zersetzung: es bildet sich Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Jod.

10) Durch Kalium und Natrium. Mit trockener Oxalsäure erhitzt, oxydiren sich diese Metalle unter Feuerentwickelung und Abscheidung von Kohle und Wasserstoff.

11) Durch Kalihydrat oder Barythydrat. Mit diesen Basen im Ueberschuss zerfällt die Säure beim Erhitzen in Wasserstoff und kohlensaures Alkali, ohne dass sich Kohle abscheidet.

12) Durch Baryt. Wasserfreier Baryt, mit trockenem oxalsauren Salz erhitzt, giebt kohlensauren Baryt und Kohlensäure.

13) Durch die Hyperoxyde von Mangan, Blei. Werden die genannten Hyperoxyde mit wässeriger Oxalsäure zusammengebracht, so bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Metalloxyd.

$$MnO_2 + 2\,C_2O_3 = MnO\,.\,C_2O_3 + CO_2.$$

Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure wird alle Oxalsäure oxydirt, und für jedes Aequivalent der vorhandenen Oxalsäure bilden sich 2 Aeq. Kohlensäure (Braunsteinprobe nach Thomson, und nach Fresenius und Will). Werden 4 Thle. getrocknete Oxalsäure mit 21 Theilen trockenem Bleihyperoxyd zusammengerieben, so kommt die Masse sogleich ins Glühen.

Noch verschiedene andere Oxyde, Uranoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd u. a., werden durch Oxalsäure reducirt, und oxydiren diese zu Kohlensäure, besonders leicht in der Wärme, oder unter Einfluss des Sonnenlichts.

14) Durch Chromsäure und Vanadsäure. Wässerige Oxalsäure wird durch diese Säure zu Kohlensäure oxydirt unter Bildung von Chromoxyd und Vanadoxyd.

15) Durch Quecksilberchlorid. Wird wässerige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zusammengebracht, so bilden sich im Tageslicht schnell Kohlensäure, Salmiak und Quecksilberchlorür.

16) Durch Goldchlorid. Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure, besonders beim Kochen, alles Gold unter Entwickelung von Kohlensäure.

17) Durch Platinchlorid und Platinoxyd. Oxalsäure reducirt unter Einwirkung des Sonnenlichts Platinchlorid zu Metall, unter Entwickelung von Kohlensäure (Döbereiner).

18) Durch Iridiumsalmiak. Eine Lösung von Iridiumsalmiak wird durch Oxalsäure im Sonnenlicht zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Iridium und Bildung von Kohlensäure (Döbereiner).

19) Durch Gährung. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit einem Aufguss von Mandelkleie versetzt, geht bald in Gährung über, unter Bildung von kohlensaurem Alkali (Buchner). *Fe.*

Oxalsaure Salze. Sauerkleesaure Salze. Kleesaure Salze. Oxalsaure Salze finden sich häufig im Pflanzenreich, nicht selten im thierischen Organismus, seltener im Mineralreich. Sie werden leicht aus Säure und Base gebildet, denn die Oxalsäure ist eine der stärk-

sten Säuren, sie zersetzt nicht allein die kohlensauren Salzen, sondern oft die Chlormetalle und selbst manche schwefelsaure Salze. Chlorcalcium oder Chlornatrium, mit krystallisirter Oxalsäure gemengt und erhitzt, entwickeln Salzsäure, und beim Glühen bleibt reines kohlensaures Salz im Rückstand. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kalk wird aller Kalk durch Oxalsäure gefällt. Aus einer heifsen gesättigten Lösung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure mit Chlorkalium, oder Chlornatrium oder Chlorammonium krystallisirt beim Erkalten saures oxalsaures Salz und freie Salzsäure bleibt in der Lösung.

Die oxalsauren Salze sind theils neutrale, theils doppelt saure, theils 4fach saure; es sind nur wenige basische Salze bekannt. In den neutralen oxalsauren Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis, in den sauren Salzen verhält er sich meistens wie 1 : 6, zuweilen wie 2 : 9 oder wie 1 : 12. Von den neutralen oxalsauren Salzen der stärksten Basen sind nur die der eigentlichen Alkalien, und zwar ziemlich schwer, in Wasser löslich; die Salze der übrigen Basen lösen sich, mit Ausnahme weniger, nicht in Wasser, auch nur wenig in Salmiaklösung, in Essigsäure oder überschüssiger Oxalsäure, etwas leichter oft in kaustischem oder in kohlensaurem Ammoniak; oder auch in oxalsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, damit Doppelsalze bildend. Sie lösen sich meist auch in Salpetersäure oder Salzsäure.

Die löslichen neutralen und sauren oxalsauren Salze fällen die Kalksalze, selbst den schwefelsauren Kalk, aus neutralen oder schwach sauren Lösungen.

Beim Glühen werden die oxalsauren Salze zersetzt, die oxalsauren Alkalien entwickeln hierbei Kohlenoxyd, und es bleibt reines, weifses kohlensaures Alkali zurück, höchstens von einer Spur Kohle schwach grau gefärbt, die Kohle rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge Unreinigkeit her; die Salze derjenigen Metalloxyde, welche, wie die Magnesia, die eigentlichen Erden, Chromoxyd u. s. w., den Sauerstoff nicht leicht abgeben, dagegen leicht die Kohlensäure verlieren, werden beim Erhitzen zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und Zurücklassung von Metalloxyd. Die oxalsauren Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen entweder (wie Blei) ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und werden theilweise reducirt, oder sie geben unter vollständiger Reduction nur Kohlensäure, wie die Salze des Silbers, des Quecksilbers, des Platins, Nickels, Kobalts u. a.

Die oxalsauren Salze werden durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Goldchlorid und Chromsäure in gleicher Weise zersetzt wie die freie Säure; durch Braunstein und Bleihyperoxyd erst bei Zusatz einer Säure.

Oxalsaures Aethyloxyd. Oxaläther; Kleeäther. $C_4H_5O \cdot C_2O_3$. Dieser Aether ist schon von Bergmann bemerkt, von Thénard aber zuerst rein dargestellt. Er bildet sich, wenn eine Lösung von Oxalsäure in Alkohol längere Zeit an einem 40° bis 50° warmen Ort sich selbst überlassen wird (Liebig). Schneller entsteht die Verbindung bei Einwirkung von Schwefelsäure, oder wenn der Weingeist mit der Oxalsäure in einer engen Glasröhre schnell auf 200° erhitzt wird. Auch bei der Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit Braunstein, also ohne Oxalsäure, soll sich neben Aldehyd eine kleine Menge Oxaläther bilden (Schmidt).

Zur Darstellung des Oxaläthers wird 1 Thl. getrocknete Oxalsäure mit 2 bis 4 Thln. absolutem Alkohol 6 — 8 Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, und zwar in einem Kolben mit einem aufwärtsgehenden 3 Fufs langen Rohr, welches mit nassem Papier umgeben ist, damit der verflüchtigte Weingeist sich dort verdichtet und wieder zurückfliefst. Nachdem dann die Masse eine ölige Beschaffenheit angenommen hat und beim Erkalten keine Oxalsäure mehr aus der Lösung krystallisirt, wird sie aus einer Retorte wie gewöhnlich destillirt. Es geht zuerst Weingeist, dann Aether mit freier Säure über (Gmelin). Durch Schütteln mit Bleioxyd oder kohlensaurem Kalk wird der Aether rein erhalten.

Oder es wird 1 Thl. saures oxalsaures Kali mit 1 Thl. Weingeist und 5 Thln. Schwefelsäure destillirt; hierbei geht zuerst Weingeist und dann gewöhnlich Aether über, später kommt unreiner Oxaläther. Das erste Weingeist haltende Destillat wird ein- oder zweimal zurückgegossen und wieder destillirt. Das Gesammt-Destillat wird schnell mit Wasser geschüttelt, und dieses sogleich wieder abgegossen, alsdann der Aether in einem langhalsigen Kolben mit feingeriebener Bleiglätte gekocht, bis der Siedpunkt der Flüssigkeit, welche bei 100° ungefähr anfing zu kochen, auf 183° bis 184° gestiegen ist. Es wird hier alle Oxalsäure von Bleioxyd gebunden, während der gewöhnliche Aether und Weingeist verdampfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird rectificirt.

Nach Chancel wird am reichlichsten Oxaläther erhalten, wenn man getrocknete Oxalsäure in einem passenden Gefäfs auf 180° bis 200° erhitzt, und dann tropfenweise absoluten Alkohol hinzufliefsen lässt. Der Aether wird wie angegeben gereinigt. Von 100 Thln. Oxalsäure erhält man 80 Thle. Aether.

Das reine oxalsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von schwach gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack, sein specif. Gewicht bei 7° ist 1,09; es siedet bei 184°, seine specif. Wärme beträgt 0,457; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 5,0, was einer Verdichtung auf 2 Volumen entspricht. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser gefällt; in Wasser löst sie sich in sehr geringer Menge; mit Wasser in Berührung, zersetzt sie sich langsam in der Kälte; schnell beim Erhitzen, indem sich Oxalsäure und Weingeist bilden. Wässerige Alkalien, auch Kalk- und Barytwasser zersetzen den Oxaläther rasch, es bildet sich oxalsaures Salz und Weingeist, oder falls wenig Alkali vorhanden war, ätheroxalsaures Salz. Auf erhitzten Kali-Kalk gebracht, zerfällt der Aether, es bildet sich essigsaures und kohlensaures Salz, und Wasserstoffgas entweicht. Trockenes Ammoniakgas zerlegt den Aether unter Bildung von oxaminsaurem Aethyloxyd oder Oxamethan (s. Oxaminsaure Salze) und Weingeist; wässeriges Ammoniak darauf einwirkend, giebt Oxamid und Weingeist.

Natrium und Kalium zerlegen das reine oxalsaure Aethyloxyd in der Wärme, wobei sich Kohlenoxydgas mit wenig Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt; aus der rothen syrupdicken Masse, welche sich gebildet hat, scheidet sich bei Zusatz von Wasser kohlensaures Aethyloxyd (s. d. Art. Bd. IV, S. 471) als eine farblose Flüssigkeit ab, während in der alkalischen Lösung Nigrinsäure (s. d. Art.) sich findet.

Wird Chlor längere Zeit durch Oxaläther geleitet, welcher im Wasserbade erwärmt, gleichzeitig aber auch dem directen Sonnenlicht

ausgesetzt ist, so tritt zuerst Entwickelung von Salzsäure ein, nach und nach wird die Flüssigkeit dicker, syrupartig, und endlich (bei 250 Gramme Aether nach 90 Stunden) fängt die Bildung von Krystallen an. Haben sich hinlänglich Krystalle gebildet, so wird die noch anhängende Flüssigkeit abgegossen, und wieder für sich mit Chlor behandelt, bis die ganze Masse krystallisirt ist.

Diese Krystalle sind der Zusammensetzung nach oxalsaures Aethyloxyd, in welchem der Wasserstoff des Aethyloxyds durch Chlor ersetzt ist. Wenn man hier noch das Aethyl als vorhanden annehmen kann, so ist es:

Fünffach-gechlortes oxalsaures Aethyloxyd. Dieser Aether ist von Malaguti 1840 entdeckt, er nannte ihn Chloroxaläther, richtiger Oxalchloräther, Perchloroxalvinester (Gmelin) Ueberchloroxalalkohol (Gerhardt); seine Zusammensetzung ist $C_4 Cl_5 O . C_2 O_3$. — Um die bei Einwirkung von Chlor auf Oxaläther erhaltenen noch unreinen Krystallen von der anhängenden, ölartigen Flüssigkeit zu reinigen, werden sie zwischen Papier gepresst, und so lange mit essigsaurem Methyloxyd abgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr merkbar sauer ist, worauf der Rückstand wieder abgepresst wird. Das essigsaure Methyloxyd ist zum Abwaschen deswegen allein anwendbar, weil es die Krystalle weniger leicht zersetzt, als andere Lösungsmittel. Man kann den Oxaläther dann noch 48 Stunden mit Wasser in Berührung lassen, auf einem Filter auswaschen und über Schwefelsäure im Vacuum trocknen.

Der Chloroxaläther bildet farblose, geruch- und geschmacklose, neutrale krystallinische Blättchen, frisch bereitet sind sie durchsichtig, werden aber bald weifs und undurchsichtig. Die Verbindung wird an feuchter Luft nach und nach sauer und rauchend und zuletzt flüssig; sie ist nicht in Wasser löslich, von Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol und und Terpentinöl wird sie sogleich zersetzt, Aether und Essigäther wirken langsam ein, essigsaures Methyloxyd zersetzt sie am wenigsten.

Verwandlungen des fünffach gechlorten oxalsauren Aethyloxyds. 1) Durch Wärme. Für sich schmilzt der Chloroxaläther bei 144°, unter anfangender Zersetzung, besonders wenn mehr als $^1/_3$ Gramm auf ein Mal genommen ist; bei 280° in einer Retorte erhitzt, zersetzt er sich fast vollständig, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Phosgengas $(C \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right.)$, und es destillirt Chloraldehyd $(C_4 Cl_4 O_2)$ nebst wenig unzersetztem Chloroxaläther über. Dieselbe Zersetzung, wie beim Erhitzen, erleidet diese Verbindung schon beim Aufbewahren für sich, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren.

2) Durch Wasser. An feuchter Luft zerfliefst der Aether zu einer sauren rauchenden Flüssigkeit.

3) Durch Alkohol. Wenn Alkohol mit Chloroxaläther zusammengebracht wird, so tritt rasch Zersetzung ein, es bilden sich hierbei 7 bis 8 verschiedene Producte, deren relative Menge ganz wechselt nach Stärke und Menge des angewendeten Alkohols, nach Dauer der Einwirkung und der Temperatur dabei. Bei dieser Zersetzung tritt ein schwaches Aufbrausen ein, es entwickelt sich Kohlenoxyd, oft mit Spuren von Kohlensäure, und meist mit Chloräthyl, wobei der Chloroxaläther verschwindet und sich eine gelbliche Flüssigkeit bildet; die alkoholische Lösung enthält einen neuen Körper, den Malaguti als wasserfreie Chlor-

ätheroxalsäure bezeichnet, welche sich bei Zusatz von Wasser mit etwas Chloroxaläther abscheidet; in der wässerigen Flüssigkeit bleibt dann wasserhaltende Chlorätheroxalsäure, Oxalsäure und Salzsäure gelöst.

Wasserfreie Chlorätheroxalsäure. Chloroxäthid (Gmelin). Dieser ölartige Körper ist 1840 von Malaguti entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_8 Cl_5 O_7$, d. i. $C_4 Cl_5 O + 2 C_2 O_3$? Er fällt aus der alkoholischen Lösung des Chloroxaläthers bei Zusatz von Wasser nieder; er wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, so lange sich darin noch Salzsäure oder Oxalsäure lösen, und wird dann unter der Luftpumpe getrocknet. Die Chlorätheroxalsäure bildet ein blassgelbes Oel, von weinartigem Geruch und zuerst süfsem, hinterher schwach bitterem Geschmack; es hat ein specif. Gewicht von 1,34 bei 17°; es reagirt neutral, siedet bei 200°, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen. In Alkohol und Aether ist der Körper in allen Verhältnissen löslich, im Wasser ist er unlöslich, wird aber bei längerem Stehen damit zersetzt, und die Flüssigkeit reagirt dann sauer, ohne jedoch nun Oxalsäure oder Salzsäure zu enthalten. Durch Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak zerlegt er sich unter Bildung von Chloroxamethan. Wässeriges Kali und Natron lösen die wasserfreie Chlorätheroxalsäure in der Kälte unter Bildung von chlorätheroxalsaurem Alkali, beim Sieden unter Bildung von oxalsaurem Alkali und Chlormetall, und von einem Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$, d. i. eine gechlorte Aepfelsäure ist:

$$\underbrace{C_8 Cl_5 O_7}_{\text{Chlorätheroxalsäure.}} + 3 KO = 3 KCl + 2 C_2 O_3 + C_4 Cl_2 O_4$$

4) Durch Holzgeist, Aceton, Fuselöl und Terpentinöl wird der Chloroxaläther sogleich zersetzt; die Producte sind wahrscheinlich analog den durch Weingeist entstehenden.

5) Durch Ammoniakgas. Trocknes Ammoniakgas wird von trocknem Chloroxaläther unter Wärmeentwickelung absorbirt, wobei sich ein weifser Nebel und ein übelriechender Rauch bildet. Wird der mit Ammoniakgas gesättigte Aether in kochendem Wasser gelöst, so scheiden sich zuerst prismatische Nadeln von Chloroxamethan ab, die Flüssigkeit enthält Salmiak und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, eines Amids, welches sich erst nach längerer Zeit abscheidet.

Chloroxamethan oder oxaminsaures, fünffach gechlortes Aethyloxyd, das krystallinische Zersetzungsproduct des Chloroxaläthers durch Ammoniakgas ist 1840 von Malaguti entdeckt; für seine Zusammensetzung ist die empirische Formel gegeben: $C_8 H_2 Cl_5 N O_6$, d. i. $C_4 Cl_5 O + (C_2 O_3 . N H_2 C_2 O_2)$ oder fünffach gechlorter Aether verbunden mit Oxaminsäure.

Dieser Körper bildet weifse süfs schmeckende Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol oder Aether löslich sind. Er schmilzt bei 134°, sublimirt aber gröfstentheils ehe er schmilzt, er siedet erst über 200°. Beim Kochen mit Kali wird er unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak zersetzt, es bildet sich oxalsaures Kali, Chlorkalium und ein chlorhaltendes, aber nicht auf salpetersaures Silberoxyd reagirendes Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$ ist. Im flüssigen Ammoniak löst sich das Chloroxamethan im Verlauf einiger Tage, indem sich chlorätheroxalsaures Ammoniak bildet, wobei weder oxalsaures Ammoniak noch Chlorammonium entsteht.

Der oxaminsaure fünffach gechlorte Aether nimmt hier unter Einfluss des Ammoniaks 2 Aeq. Wasser auf:

$$\underbrace{C_4 Cl_5 O \,.\, (C_2 O_3 \,.\, NH_2 \,.\, C_2 O_2)}_{\text{Chloroxamethan.}} + 2\,HO = NH_4 O \,.\, \underbrace{C_8 Cl_5 O_7}_{\text{Chlorätheroxalsäure.}}.$$

Die in dem gebildeten Ammoniaksalz enthaltene neue Säure ist die Chlorätheroxalsäure, Chloroxalweinsäure, d. i. $HO.C_2O_3 + C_4 Cl_5 O \,.\, C_2 O_3$. Diese Säure ist von Malaguti 1840 entdeckt, ihre Zusammensetzung ist $HO \,.\, C_8 Cl_5 O_7$. Sie bildet sich bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Chloroxamethan, oder wenn Malaguti's wasserfreie Chlorätheroxalsäure mit wässerigen fixen Alkalien behandelt wird, oder bei der Zersetzung von Oxalchloräther durch Zusammenbringen mit Weingeist. Zur Darstellung der Säure wird das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroxamethan erhaltene chlorätheroxalsaure Ammoniak in Lösung mit einer bestimmten Menge von kohlensaurem Natron versetzt, und die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, zuletzt unter der Luftpumpe eingetrocknet; der in Wasser gelöste Rückstand wird dann mit der zur Sättigung des zugesezten kohlensauren Natrons nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und von Neuem eingetrocknet, dann mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, wobei die freie Chlorätheroxalsäure sich löst, die beim Verdampfen der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt. Auf die Zunge gebracht, macht sie starkes Brennen und einen weifsen Fleck, ebenso bewirkt sie auf der Hand einen starken Schmerz und Zerstörung der Oberhaut; die Säure ist sehr zerfliefslich; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; sie schmilzt bei niedriger Temperatur. Kohlensaure Salze werden durch die Säure unter Aufbrausen zerlegt und es bilden sich chlorätheroxalsaure Salze.

Das chlorätheroxalsaure Ammoniak: $NH_4 O \,.\, C_8 Cl_5 O_7$, das Salz, welches von Malaguti entdeckt, durch Auflösen von Chloroxamethan in wässerigem Ammoniak sich bildet, wird durch Abdampfen dieser Lösung unter der Luftpumpe erhalten. Es ist eine weifse krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Masse, schmeckt bitter, zerfliefst an der Luft und wird gelblich, beim Verdampfen unter der Luftpumpe wird es wieder weifs. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich, die Lösung reagirt sauer. Es lässt sich ohne Veränderung schmelzen; stärker bis zum Sieden erhitzt, zersetzt es sich, ohne Ammoniak zu entwickeln und bildet dicke, nach Essigsäure riechende Nebel.

5) Durch flüssiges Ammoniak. Wird flüssiges Ammoniak auf Chloroxaläther gegossen, so ist die Einwirkung so heftig, dass alles umhergeschleudert wird. Lässt man den Aether langsam in das Ammoniak fallen, so bringt jeder Tropfen ein Zischen hervor. Es bildet sich Oxamid, Chloroxamethan, Salmiak und ein weifses Ammoniaksalz, dessen Säure Chlor enthält.

6) Durch fixe Alkalien. Eine kochende Lösung von Kali oder Natron zersetzt den Chloroxaläther vollständig, es bildet sich oxalsaures Salz, Chlormetall und ein organisches saures zerfliefsliches Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, nicht auf Silbersalz reagirt, nach dem Glühen aber Chlormetall hinterlässt. Wenn hierbei, unter Abscheidung der Oxalsäure, das Kali 3 Aeq. Chlor, wie Malaguti nachgewiesen hat, aus dem Aether aufnimmt, um Chlorkalium zu bilden, und also 3 Aeq. Sauerstoff dafür abgiebt, so muss sich eine Säure von der Zusam-

mensetzung $C_4 Cl_2 O_4$ bilden; diese Säure ist noch nicht rein dargestellt.

Saures oxalsaures Aethyloxyd syn. mit Aetheroxalsäure. S. Bd. 1, S. 122.

Oxalsaures Ammoniak. a) Neutrales Salz: $NH_4O.C_2O_3 + 2HO$. Das Salz bildet sich beim Verdampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure; es krystallisirt in büschelförmig vereinigten langen Säulen, sein specif. Gewicht ist 1,50, es schmeckt dem Salmiak ähnlich, reagirt neutral; seine cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,00876. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, dagegen in etwa 20 Thln. Wasser; beim Lösen in siedendem Wasser verliert es schon ein wenig Ammoniak und röthet dann Lackmus. In warmer Luft verliert das Salz Krystallwasser und verwittert; stärker erhitzt, zerlegt es sich unter theilweiser Schmelzung, es bildet sich Oxamid (etwa 4 bis 5 Proc.), sehr wenig Oxaminsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak und etwas Cyan. — Krystallisirtes oxalsaures Ammoniak, in einem verschlossenen Glasrohr auf 220° erhitzt, verwandelt sich in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas.

b) Zweifach saures Salz: $NH_4O.C_2O_3 + HO.C_2O_3 + 2aq$. Wird die Lösung des neutralen Salzes mit etwas Oxalsäure oder mit Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt, so scheidet sich das saure Salz krystallinisch ab. Es hat ein specif. Gewicht von 1,613 beim Erwärmen von 0° bis 100° vermehrt sich sein Volum um 0,0137. Es ist schwerer löslich in Wasser als das neutrale Salz, die Lösung schmeckt sauer. Die Krystalle verwittern an heifser Luft und schmelzen beim stärkeren Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Wird das trockene Salz auf 220° bis 230° Grad erhitzt, so wird es teigartig und bläht sich in Folge der Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, es bildet sich ein saures Destillat, welches Ameisensäure und Oxamid enthält. Bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, und im Rückstand findet sich dann Oxaminsäure.

c) Vierfach saures Salz: $NH_4O.C_2O_3 + 3(HO.C_2O_3) + aq$. 1 Theil Oxalsäure wird genau mit Ammoniak neutralisirt und darauf werden der Lösung noch 3 Theile Oxalsäure zugesetzt; nach dem Auflösen in der Wärme und Erkalten krystallisirt das Salz oft in grofsen Krystallen des 1 und 1gliedrigen Systems. Es hat ein specif. Gewicht von 1,652; von 0° bis 100° erwärmt dehnt es sein Volum um 0,0143 aus. Die Krystalle lösen sich leicht in heifsem Wasser, die Lösung reagirt sehr sauer. Bei 100° verlieren die Krystalle 4 Aeq. (15,5 Proc.) Wasser.

Oxalsaures Amyloxyd. Oxamylol. Oxalmylester: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3$. Diese Verbindung ist 1844 von Balard entdeckt. Sie bildet sich bei Einwirkung von Fuselöl auf Oxalsäure, oder wenn Oxalchlormethyläther mit Fuselöl in Berührung kommt (Cahours).

Wenn Fuselöl mit einem grofsen Ueberschuss von Oxalsäure erhitzt wird, so bildet sich zu unterst eine Schicht von wässeriger Oxalsäure, darüber findet sich eine saure ölige Schicht, die über kohlensaurem Kalk destillirt wird, wobei das bei 260° Uebergehende als Oxalamyläther besonders aufgefangen und dann für sich rectificirt wird.

Dieser Aether ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümli-

chem starken Wanzengeruch, er siedet bei 260° bis 262°, seine Dampfdichte ist 8,4; er ist löslich in Alkohol und Aether.

Wasser, noch schneller fixe Alkalien zersetzen den Oxalamyläther in Oxalsäure und Fuselöl; trockenes Ammoniakgas zerlegt sich damit unter Bildung von oxaminsaurem Amyloxyd (Oxamylan) und Fuselöl; wässeriges Ammoniak giebt Fuselöl und Oxamid. Mit Cyankalium destillirt, bildet sich Cyanamyl und oxalsaures Kali.

Saures oxalsaures Amyloxyd; Amyloxalsäure siehe Amyloxydoxalsäure Suppl. S. 176.

Oxalsaures Antimonoxyd: $SbO_3 . 2C_2O_3 + HO$. Aus Antimonchlorid durch Zusatz von Wasser oder von wässerigem kohlensaurem Ammoniak gefälltes Antimonoxyd verwandelt sich beim Kochen mit wässeriger Oxalsäure in krystallinisches oxalsaures Antimonoxyd. Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn die Lösung des oxalsauren Antimonoxyd-Kalis mit Salzsäure, Weinsäure oder mit Oxalsäure versetzt wird.

Das oxalsaure Antimonoxyd ist ein krystallinisches Pulver, es ist unlöslich in Wasser, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt, welches ihm Oxalsäure entzieht.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali: $3KO, SbO_3 . 7C_2O_3 + 8HO$. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von Sauerkleesalz mit auf nassem Wege dargestelltem Antimonoxyd gekocht wird. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, ist ziemlich löslich in Wasser, wird aber durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt. Alkalien wie Mineralsäuren fällen die wässerige Lösung.

Oxalsaurer Baryt. Neutrales Salz: $BaO . C_2O_3 + HO$. Das Salz fällt nieder, wenn Oxalsäure mit Barytwasser neutralisirt, oder wenn ein lösliches neutrales oxalsaures Salz mit Chlorbaryum gefällt wird. Es ist ein weifses geschmackloses Pulver, welches sich in 200 Theilen kaltem Wasser löst, es ist nicht löslicher in der Wärme; bei Gegenwart von Salmiak löst es sich schon in der Kälte leichter. Es verliert bei 100° nicht sein Krystallwasser; bei höherer Temperatur wird es zersetzt unter Bildung von kohlensaurem Baryt.

Saures Salz: $BaO . C_2O_3 + HO . C_2O_3 + aq$. Der saure oxalsaure Baryt bildet sich, wenn Barytsalz mit überschüssiger wässeriger Oxalsäure gemischt wird. Bringt man gleiche Volumina heifs gesättigter Lösungen von Oxalsäure und von Chlorbaryum zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Salz in spitzen rhombischen Tafeln ab, welche die angegebene Zusammensetzung haben. Das Salz löst sich in 336 Thln. Wasser von 15°, durch heifses Wasser, so wie durch Ammoniak wird es zersetzt. Beim Erhitzen für sich verliert das Salz sein Wasser erst bei 170°, und bei 200° geht Oxalsäure fort.

Oxalsaure Beryllerde bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Beryllerde und Oxalsäure als eine gummiartige Masse zurück, die von allen Salzen der Beryllerde den süfsesten Geschmack hat.

Oxalsaures Bleioxyd. Neutrales Salz: $PbO . C_2O_3$. Das oxalsaure Bleioxyd scheidet sich aus löslichen Bleisalzen, wenn Oxalsäure oder oxalsaure Salze hinzugesetzt werden, als ein weifses Pulver ab. Das Salz löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Zusatz von reinem oder kohlensaurem Ammoniak; nach Zusatz von salpetersaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak oder Chlorammonium ist es in kochendem Wasser etwas löslich; es löst sich wenig in Essigsäure und wässeriger

Oxalsäure, leichter in Salpetersäure. Beim Erhitzen wird das oxalsaure Bleioxyd zersetzt, es entwickelt Kohlensäure und Kohlenoxyd im Volumenverhältniss wie 3 : 1, und es bleibt Bleioxydul zurück.

Basisches Salz: $3PbO.C_2O_3$. Um es darzustellen, wird eine Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak mit Bleiessig gefällt, oder das neutrale oxalsaure Blei wird mit Bleiessig gekocht. So erhalten bildet es ein weifses Pulver. Wird Oxamid mit salpetersaurem Bleioxyd gekocht, so scheidet sich das basische Salz in weifsen glänzenden Blättchen ab. — Das Salz nimmt an der Luft schnell Kohlensäure auf, durch verdünnte Säuren, so wie durch Kochen mit salpetersaurem Bleioxyd wird es in neutrales Salz verwandelt.

Oxalsaures Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd. Neutrales Salz: $PbO.C_2O_3 + PbO.NO_5 + 2HO$. Dieses Salz entsteht beim Kochen einer concentrirten Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit oxalsaurem Bleioxyd, oder wenn oxalsaures Bleioxyd in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Es krystallisirt beim Erkalten in weifsen glänzenden Blättern oder Tafeln, zuweilen in Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser; durch mehr Wasser wird es zersetzt, in der Kälte langsam, beim Kochen sehr schnell, indem sich fast alles salpetersaures Salz löst, das oxalsaure Blei aber zurückbleibt. Das Salz verliert bei 100° kein Krystallwasser, erst bei 262° geht dieses fort; bei 300° entwickeln sich Dämpfe von salpetriger Säure, und bei stärkerem Erhitzen wird das Salz vollständig zersetzt.

Basisches Salz: $3PbO.C_2O_3 + 3(PbO.NO_5) + 3HO$. Das basische Salz bildet sich, wenn basisch-oxalsaures Bleioxyd mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Bleioxyd in 2 Thln. Wasser nicht zu lange gekocht wird; oder wenn Oxamid mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gekocht wird, es scheidet sich dann während des Kochens in weifsen glänzenden Krystallkörnern ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden, um sie rein zu erhalten.

Oxalsaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, in Wasser, auch bei überschüssiger Oxalsäure unlösliches Pulver.

Oxalsaures Ceroxydul: $CeO.C_2O_3 + 3HO$. Oxalsäure und oxalsaure Alkalien fällen aus Ceroxydulsalzen oxalsaures Ceroxydul, ein weifses Pulver, welches sich nicht in Wasser und wässeriger Oxalsäure löst, in warmer Salpetersäure ist es löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus dieser Lösung. Beim Erwärmen verliert es nur schwierig das Krystallwasser, selbst bei 260° nicht vollständig. Beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt ein schwarzes Pulver, das an der Luft zu Ceroxyd verbrennt.

Das oxalsaure Ceroxydul bildet mit oxalsaurem Kali ein in Wasser unlösliches Doppelsalz.

Oxalsaures Chromoxyd bildet sich beim Auflösen von Chromoxydhydrat in wässeriger Oxalsäure; die Lösung ist roth wie Kirschensaft, sie enthält violettes Salz; beim freiwilligen Verdampfen bleibt eine amorphe, schwarze, glasähnliche Masse zurück, welche an den Kanten mit violett-rother Farbe durchscheint. Wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so wird sie grün, nach dem Erkalten wird sie wieder kirschroth; kochend eingedampft, bleibt ein grünes Salz zurück. Das oxalsaure Chromoxyd löst sich in Wasser, es wird durch Kalkwasser

und Ammoniak gefällt, in der Hitze auch durch Kali; Chlorkalk zersetzt das Salz durch Oxydation von Chromoxyd zu Chromsäure, wobei dann oxalsaurer Kalk sich abscheidet; Chlorcalcium und andere Kalksalze fällen nicht die Oxalsäure des oxalsauren Chromoxyds, oder selbst aus concentrirten Lösungen nur unvollständig, weil sich hier immer ein etwas lösliches Doppelsalz bildet.

Die oxalsauren Alkalien bilden nämlich mit oxalsaurem Chromoxyd Doppelsalze; diese Verbindungen enthalten zum Theil 1 Aeq. oxalsaures Alkali auf 1 Aeq. oxalsaures Chromoxyd, ihre Zusammensetzung ist dann $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + MO . C_2O_3$. Eine andere Reihe der Doppelsalze enthält auf die gleiche Menge Chromoxydsalz die dreifache Menge oxalsaures Alkali: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(MO . C_2O_3)$. Die erstere Reihe giebt meist rothe, die zweite Reihe meist blaue Salze. Alle diese Salze enthalten violettes Chromoxydsalz, welches beim Erhitzen der Lösung in das grüne Salz übergeht; beim Abdampfen der gelösten rothen und blauen Salze bei höherer Temperatur wird ein grünes nicht krystallisirendes, beim Trocknen zerspringendes Salz erhalten, welches beim Auflösen in Wasser und freiwilligem Verdampfen dann wieder in die krystallisirbare roth oder blau gefärbte Modification übergeht.

Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 8HO$. Durch Auflösen von oxalsaurem Chromoxyd in oxalsaurem Ammoniak. Das Salz krystallisirt in granatrothen, sehr glänzenden Krystallen, sie verwittern beim Erwärmen und werden dabei heller roth. Sie lösen sich schon ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser.

Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NH_4O . C_2O_3) + 6HO$. Die Lösung von doppeltsaurem oxalsauren Ammoniak wird mit Chromoxydhydrat gesättigt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bilden sich blaue Schuppen und Blättchen, welche sich schon in $1^1/_3$ Thl. Wasser bei 15°, noch leichter bei höherer Temperatur lösen. Bei 100° verlieren sie Krystallwasser und werden hellblau.

Oxalsaurer Chromoxyd-Baryt: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 18HO$ oder zuweilen $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 2(BaO . C_2O_3) + 12HO$. Concentrirte Lösungen von oxalsaurem Chromoxyd oder oxalsaurem Chromoxyd-Kali oder Ammoniaksalz werden durch Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag ist dieses Doppelsalz. Wird eine gesättigte Lösung von blauem oxalsauren Chromoxyd-Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt, so bilden sich seideglänzende, dunkelviolette Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung, die sich kaum in kaltem, und erst in 30 Thln. kochendem Wasser lösen; Kali zersetzt die Lösung des Salzes unter Abscheidung von Chromoxydhydrat und Bildung von oxalsaurem Kali.

Oxalsaures Chromoxyd-Bleioxyd: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(PbO . C_2O_3) + 15HO$. Wird die Lösung von blauem oxalsauren Chromoxyd-Kali mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so scheidet sich das Salz von der angegebenen Zusammensetzung als blaugrauer Niederschlag ab; bei 100° verliert es noch nichts an Gewicht. Der noch feuchte Niederschlag löst sich in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab.

Wird eine Lösung von rothem oxalsauren Chromoxyd-Kali mit

essigsaurem Blei versetzt, so bildet sich auch ein blaugrauer Niederschlag, der sich aber bald wieder in der Flüssigkeit löst.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 8HO$. Eine wässerige Lösung von 4fach oxalsaurem Kali, oder eine Lösung von 146 Thln. Sauerkleesalz und 126 Thln. Oxalsäure wird mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt. Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 55 Thln. Oxalsäure versetzt; es entwickelt sich Kohlensäure, und beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz ab.

Die Zersetzung ist folgende:

$$\underbrace{KO . 2\,CrO_3}_{\text{Saures chroms. Kali.}} + \underbrace{7\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + KO . C_2O_3}_{\text{Doppelsalz.}} + 6CO_2.$$

Das Salz krystallisirt in feinen Flittern und Nadeln, oder beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in Körnern oder Tafeln. Die Krystalle sind bei reflectirtem wie bei durchfallendem Licht dunkelroth. Das Salz löst sich in 10 Thln. kaltem, in jeder Menge kochenden Wassers. Die nicht zu concentrirte Lösung ist kirschroth, die concentrirtere Lösung erscheint, namentlich heifs, bei durchfallendem Licht, besonders bei Kerzenlicht, roth, bei auffallendem Licht dunkelgrün und selbst schwarz. Die kochende Lösung giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade eine grüne amorphe Masse; nach dem Erkalten und langsamen Verdampfen giebt sie wieder rothe Krystalle. — In Weingeist ist das Salz nicht löslich; aus seiner wässerigen Lösung wird es bei Zusatz von Weingeist als hellrothes Pulver gefällt.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° nur 7 Aeq. Wasser; bei 200° getrocknet, hat es 8 Aeq. verloren; langsam weiter erhitzt, werden die Krystalle grün und zerfallen bei steigender Temperatur nach und nach zu einem grünen Pulver, einem Gemenge von Chromoxyd mit kohlensaurem Kali; stark an der Luft geglüht, bildet sich chromsaures Kali.

Die Lösung des Salzes wird bei Zusatz von Kali grün, aber erst beim Kochen fällt Chromoxydhydrat nieder; kohlensaures Kali fällt das Chromoxyd schwieriger, Ammoniak gar nicht.

Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(KO . C_2O_3) + 6HO$. Zur Darstellung dieses Salzes kann man 379 Thle. rothes Salz mit 184 Thln. neutralem oxalsauren Kali in Wasser lösen und die Auflösung abdampfen. Oder es wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt.

Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 23 Thln. neutralem oxalsauren Kali und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure versetzt. Hierbei geben:

$$\underbrace{(KO . 2\,CrO_3)}_{\text{Saures chroms. Kali.}} + \underbrace{2\,(KO . C_2O_3)}_{\text{Neutr. oxals. Kali.}} + \underbrace{7\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}}$$

$$= \underbrace{Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + 3\,(KO . C_2O_3)}_{\text{Doppelsalz.}} + 6\,CO_2.$$

Die Lösung wird langsam zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Das wasserhaltende Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, die Krystalle erscheinen bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem Licht sind sie tiefblau; in der dichroskopischen

Loupe zeigen die Krystalle in der Richtung der Normale und der Queraxe eine grünliche Farbe; auch das Pulver des Salzes erscheint grünlich.

Das Salz löst sich in 5 Thln. kaltem, leichter in heifsem Wasser, die Lösung ist bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem Licht je nach der Concentration seladongrün bis tief colombinroth. Beim Kochen wird die Lösung grün, die heifs eingedampfte Lösung hinterlässt eine grüne amorphe Masse, die nach dem Lösen in Wasser beim freiwilligen Verdampfen wieder blaue Krystalle giebt. Weingeist fällt das Salz aus seiner wässerigen Lösung. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Krystallwasser, beim Glühen an der Luft bildet sich chromsaures Kali und kohlensaures Kali. — Die Lösung des Salzes wird von Kali erst in der Hitze gefällt, Barytwasser und Kalkwasser fällen Chromoxydhydrat und oxalsauren Baryt oder Kalk.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (CaO . C_2O_3) + 18 HO$. Das Salz bildet sich beim Reduciren von chromsaurem Kalk mit überschüssiger Oxalsäure. Um es darzustellen wird oxalsaures Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsauren Kalk gekocht, und die Flüssigkeit heifs filtrirt, beim Erkalten scheidet sich ein violettes Magma ab, aus welchem nach dem Auswaschen der Mutterlauge mit kaltem Wasser das reine Kalkdoppelsalz in rosenrothen glänzenden Krystallen zurückbleibt, die beim Trocknen zu einer rothen Krystallhaut zusammensintern.

Das Salz löst sich erst in 200 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in siedendem Wasser; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus, sondern erst, wenn diese bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Beim Eindampfen der Salzlösung im Wassersade bleibt ein grünes amorphes Salz, aus dessen Lösung in wenig Wasser sich wieder das rothe Salz abscheidet. Wird das Salz mit einer grofsen Menge Wasser gekocht, so wird ein Theil des Doppelsalzes zersetzt, und es scheidet sich etwas oxalsaurer Kalk ab. In wässerigem oxalsaurem Natron ist das Doppelsalz leicht löslich, und krystallisirt beim Abdampfen in rothen Krystallflittern.

Bei 100° getrocknet verliert das Salz 16 Aeq. Wasser.

Blaues Salz: $2 (Cr_2O_3 . 3 C_2O_3) + 3 (CaO . C_2O_3) + 36 HO$. Dieses Salz schlägt sich nieder, wenn oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gemischt wird; der Niederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt, es bilden sich dunkelviolette seidenglänzende Nadeln.

Oxalsaure Chromoxyd-Magnesia: $Cr_2O_3 . 3 C_2O_3 + MgO . C_2O_3, + HO$. Wird eine Auflösung von chromsaurer Magnesia mit Oxalsäure erhitzt, so erleidet die Chromsäure eine Reduction, und ein Theil der Magnesia schlägt sich als oxalsaures Salz nieder, während eine violette rothe Salzlösung bleibt; wird diese Lösung sogleich filtrirt, so setzt sich das Salz beim freiwilligen Verdampfen in feinen rothen, dem Kalisalz ganz ähnlichen Krystallen ab, deren Wassergehalt nicht bestimmt worden ist.

Wird die bei der Reduction von chromsaurer Magnesia durch Oxalsäure sich bildende Flüssigkeit mit dem Niederschlag gekocht, so setzen sich beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats blaue Krystalle ab, welche wahrscheinlich die analoge Zusammensetzung haben, wie das blaue Kalisalz: $Cr_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (MgO . C_2O_3)$; untersucht sind diese Krystalle nicht näher.

Oxalsaures Chromoxyd-Natron. Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NaO . C_2O_3) + 9HO$. Eine kochende wässerige Lösung von saurem oxalsauren Natron wird mit Chromoxydhydrat gesättigt; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung bilden sich sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen, die bei reflectirten Licht schwarz, bei durchfallendem tiefblau erscheinen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Weingeist fällt aus der Lösung einen grünlichblauen Syrup. An der Luft verwittert das Salz schwach und wird violett.

Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 2(NaO . C_2O_3)$ (?). Wenn das vorhergehende Salz in Lösung mit oxalsaurem Natron versetzt wird, so krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen blauviolette Flitter, welche die angegebene Zusammensetzung haben sollen.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(AgO . C_2O_3) + 9HO$. Wird eine Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischt, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende dunkelblaue Nadeln des Silberdoppelsalzes aus. Sie lösen sich mit violettblauer Farbe in 65 Thln. Wasser von 15°, und in 9 Thln. siedendem Wasser. Das Salz löst sich auch in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung wieder unverändert; es verliert bei 120° nur 8 Aeq. Wasser; rasch erhitzt, wird es mit schwacher Explosion zersetzt.

Oxalsaurer Chromoxyd-Strontian: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(SrO . C_2O_3) + 18HO$. Das Salz wird in ähnlicher Weise wie das entsprechende Baryt- oder Kalksalz erhalten, durch Fällen einer concentrirten Lösung des blauen Kalisalzes und Umkrystallisiren des Niederschlags. Das Strontiandoppelsalz verhält sich dem Barytdoppelsalz ganz analog.

Oxalsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3$. Beim Mischen von Eisenchloridlösung mit nicht überschüssigem oxalsaurem Alkali scheidet das oxalsaure Eisenoxyd sich langsam als citronengelbes Pulver ab; das Salz ist in Wasser fast unlöslich, wird aber durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein basisches ochergelbes Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässeriger Oxalsäure, im Dunkeln hält sich die Lösung unverändert; unter Einfluss des directen Sonenlichts bildet sich reines Eisenoxydulsalz und Kohlensäure, wobei alles Oxydsalz vollständig reducirt wird.

Das oxalsaure Eisenoxyd verbindet sich mit oxalsauren Alkalien zu löslichen Doppelsalzen.

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NH_4O . C_2O_3)$. Dieses leicht lösliche Salz bildet sich, wenn Eisenoxydhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak zusammenkommt. Um es darzustellen, wird eine wässerige Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Eisenoxydhydrat digerirt; die Lösung liefert im Dunkeln ein grünliches krystallinisches Salz, welches sich in 1,1 Thl. Wasser von 20° und in 0,79 siedendem Wasser löst; die Lösung geht im Licht unter Entwickelung von Kohlensäure in Eisenoxydulsalz über.

Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 7HO$ oder $+ 12HO$. Man fällt oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum; der Niederschlag wird aus kochendem Wasser krystallisirt. Es bilden sich grüngelbe seideglänzende Nadeln, welche sich in 30 Thln.

kochendem Wasser lösen. Das trockene Salz wird, wie die Lösung, unter Einfluss von Sonnenlicht leicht reducirt.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali: $Fe_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (KO . C_2O_3) + 6 \dot{H}O$. Dies leicht lösliche Salz bildet sich beim Zusammenbringen von Eisenoxyd mit saurem oxalsauren Kali; darauf beruht die Anwendung des Sauerkleesalzes zum Auflösen von Eisenoxyd (Rostflecken). Zu seiner Darstellung digerirt man doppeltoxalsaures Kali mit Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung, und dampft die apfelgrüne Lösung ab. Das Salz scheidet sich in smaragdgrünen, schiefen rhombischen Prismen ab, sie lösen sich in 14 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem Wasser, die Lösung hat einen eisenhaften, etwas süfslichen Geschmack, sie röthet Lackmus; im Sonnenlicht wird sie zersetzt unter Bildung von Eisenoxydulsalz und Abscheidung von basischem Eisenoxydsalz. Das Salz verwittert an trockener Luft, und verliert bei 100° sein Krystallwasser, es zertetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt.

Oxalsaurer Eisenoxyd-Kalk. Das Salz bildet sich in ähnlicher Weise wie das Barytsalz, es krystallisirt aber nicht, seine Zusammensetzung ist daher nicht genau untersucht. Die Bildung dieses nicht unlöslichen Salzes ist die Ursache, dass Kalk aus sauren, Eisenoxyd enthaltenden Lösungen durch Oxalsäure nicht vollständig gefällt wird, aufser bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak.

Oxalsaures Eisenoxyd-Natron: $Fe_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (NaO . C_2O_3) + 6 \dot{H}O$ (Graham) oder $10 \dot{H}O$ (Bussy). Das Salz wird wie das Kalisalz aus saurem oxalsauren Natron und Eisenoxydhydrat dargestellt, und bildet grüne Krystalle, löst sich in 2 Thln. Wasser von 20° und in 0,6 Thle. kochendem Wasser; das trockene Salz verliert bei 100° nicht den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Eisenoxyd-Strontian: $Fe_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (SrO . C_2O_3) + 18 \dot{H}O$. Das Salz wird wie das analoge Barytsalz erhalten, und verhält sich wie dieses.

Oxalsaures Eisenoxydul findet sich selten krystallisirt, meistens derb in Braunkohlenlager als Humboldtit oder Oxalit oder Eisenresin, seine Zusammensetzung ist: $(FeO . C_2O_3) + \dot{H}O$ oder $2 \dot{H}O$.

Oxalsaures Eisenoxydul scheidet sich ab in kleinen citronengelben glänzenden Krystallen, $FeO . C_2O_3 + 2 \dot{H}O$, wenn eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd in wässeriger Oxalsäure dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Döbereiner hat dieses Salz als Licht-Humboldtit bezeichnet.

Wird metallisches Eisen in Oxalsäure gelöst, so entwickelt sich Wasserstoff, es schlägt sich nach und nach neutrales citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul (mit 2 Aeq. Wasser) als Pulver nieder, während ein saures Salz in Lösung bleibt. — Auch beim Fällen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Oxalsäure fällt fast alles Eisen als citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul nieder.

Das Salz löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, selbst bei Zusatz von wässeriger Oxalsäure löst es sich kaum mehr; durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wird es löslicher. Beim Glühen wird das Salz zersetzt, es entwickelt sich Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt Eisenoxydul (nach Magnus, u. A. auch metallisches Eisen oder Kohleneisen) zurück.

Oxalsaures Kali. Neutrales Salz: $KO . C_2O_3 + \dot{H}O$.

Zuweilen kommen auch Krystalle vor $= KO . C_2O_3 + 3\dot{H}O$ (Bérard). Das Salz wird erhalten durch Sättigen der freien Säure oder des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kali. Es krystallisirt in geschobenen rechtwinkligen Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems, es löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser. Das Salz hat einen kühlend bitteren Geschmack, und bei 4° ein specif. Gewicht von 2,12, es wird an trockener Luft undurchsichtig, aber erst bei 160° verliert es alles Krystallwasser, an feuchter Luft nimmt es dasselbe wieder auf. — Das trockene Salz zeigt beim Erwärmen von 0° bis 100° eine cubische Ausdehnung von 0,0116, es hinterlässt beim Glühen kohlensaures Kali.

Saures Salz: $KO.C_2O_3 + \dot{H}O.C_2O_3 + 2aq$. Sauerkleesalz, *Oxalium. Sal acetosellae.* Dieses Salz ist im Saft von *Oxalis acetosella* und *corniculata*, von *Rumex acetosella* und *acetosa* enthalten. Es ward früher aus dem ausgepressten Saft dieser Pflanzen durch Aufkochen, Klären, Krystallisiren und Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren erhalten. Aus 400 Pfd. Sauerklee wird etwa 1 Pfd. Sauerkleesalz erhalten. Bei dem niedrigen Preise der aus Zucker dargestellten Oxalsäure wird es jetzt einfacher aus der freien Säure erhalten dadurch, dass die Hälfte der Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann die zweite Hälfte der freien Säure zugesetzt wird; auf 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure sind nahe 55 Thle. reines kohlensaures Kali erforderlich, um das saure Salz zu bilden. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, dem 2- und 1gliedrigen System angehörend, sie haben einen bitterlich-sauren Gechmack, und 2,04 specif. Gewicht bei 4°, sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, erst in 14 Thln. kochendem Wasser und in 34 Thln. kochendem Weingeist. Beim Erhitzen von 0° bis 100° dehnt das Salz sich um 0,0113 seines Volums aus. In der Wärme lassen sich 2 Aeq. Wasser austreiben, beim stärkeren Erhitzen wird das Salz zersetzt, es entweicht Wasser, welches etwas Oxalsäure und Ameisensäure enthält, nebenbei bildet sich eine geringe Menge eines weifsen Sublimats von Oxalsäure.

Das Sauerkleesalz wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, ohne sich dabei zu schwärzen, unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd; enthält das Salz Weinstein, so schwärzt es sich und entwickelt auch schweflige Säure.

Vierfach saures Salz: $KO.C_2O_3 + 3(\dot{H}O.C_2O_3) + 4aq$. Das von Savary und Wiegleb entdeckte Salz fällt nieder, wenn eine gesättigte wässerige Lösung des neutralen oder sauren Salzes mit Oxalsäure, Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt wird; oder wenn 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure in Lösung mit 27,4 Thln. reinem kohlensauren Kali versetzt wird. — Das Salz krystallisirt aus seiner Lösung in Nadeln des 1- und 1gliedrigen Systems; sie schmecken stark sauer, haben bei 4° ein specif. Gewicht von 1,849, 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,957 Salz. Das trockene Salz dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis 100° um 0,0159 seines Volumens aus; die Krystalle verlieren bei 128° 4 Aeq. Krystallwasser; das trockene Salz wird bei höherer Temperatur zersetzt. Das vierfach saure Salz findet sich oft dem doppeltsauren Salz (dem Sauerkleesalz) beigemengt. Wird 1 Thl. doppeltsaures Salz geglüht, und der Rückstand mit 1 Thl. des ursprünglichen Salzes gemengt, so muss die Lösung neutral werden. Bei dem vierfach sauren Salz müssen 3 Thle. geglüht werden, um die Lösung von 1 Thl. Salz zu neutralisiren.

Wird doppeltsaures oxalsauses Kali mit Ammoniak neutralisirt, so bildet sich ein in luftbeständigen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von oxalsaurem Kali-Ammoniak.

Auch Bleioxydhydrat wird von Sauerkleesalz gelöst, und bildet kleine luftbeständige Nadeln von oxalsaurem Kali-Bleioxyd, aus denen Alkalien das Bleioxyd abscheiden.

Oxalsaurer Kalk: $CaO.C_2O_3 + 2HO$. Dieses Salz findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Rhabarberwurzel, dann in bedeutender Menge in manchen Lichen-Arten. Das Salz ist während der kräftigsten Vegetation im Inhalt der Pflanzenzellen vermittelst des Pflanzeneiweifses völlig gelöst; gegen Ende der Vegetationsperiode scheidet sich der Ueberschuss an oxalsaurem Kalk in den Zellen in mikroskopischen Quadratoctaëdern ab, so in den Zellen von *Tradescantia discolor*, namentlich bei Cacteen; es findet sich auch noch in vielen anderen Pflanzen. Schmidt fand mikroskopische Quadratoctaëder von oxalsaurem Kalk im Schleim der Gallenblase bei Menschen und verschiedenen Thieren, auf der Schleimhaut des schwangern Uterus. Das Salz findet sich ferner im Harn von Menschen und Thieren.

Die Harnsteine, welche ihrer Form wegen als Maulbeersteine bezeichnet werden, bestehen aus oxalsaurem Kalk, meistens um einen Kern von Harnsäure abgelagert.

Liebig [1]) fand in neuester Zeit, dass ein weifslich grauer Ueberzug auf einer cannelirten Marmorsäule vom Parthenon, der für Farbe gehalten war, aus krystallinischem oxalsaurem Kalk bestand, der offenbar der Ueberrest einer längeren Reihe aufeinanderfolgender Generationen von Flechten ist; er nannte diesen oxalsauren Kalk, ihn als Mineralspecies betrachtend, Thierschit.

Der oxalsaure Kalk fällt als ein weifes, geschmackloses Pulver nieder, welches zuweilen aus mikroskopischen Krystallen besteht, wenn man eine Kalksalzlösung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kalk fällt.

Das Salz ist nicht löslich in Wasser, in Salmiaklösung, in Essigsäure oder wässeriger Oxalsäure, ein wenig löslich in Milchsäure; ein Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure löst das Kalksalz, bei Zusatz von Ammoniak fällt es wieder nieder. Aus der salpetersauren Lösung krystallisirt beim Abdampfen freie Oxalsäure.

Bei 100° getrocknet, enthält das Salz noch 1 Aeq. Krystallwasser, das erst bei 150° fortgeht; dieses getrocknete Salz ist im hohen Grade elektrisch; es zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an. Beim stärkeren Glühen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Kalk. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird der oxalsaure Kalk nur theilweise zersetzt, vollständig durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kali.

Lösliche Kupferoxydsalze, wie salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid zersetzen den oxalsauren Kalk, unter Abscheidung von oxalsaurem Kupferoxyd. Bei Gegenwart von viel Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorcalcium löst sich etwas oxalsaurer Kalk in Kupferchlorid auf, bei längerem Stehen scheidet sich oxalsaures Kupferoxyd aus. Wird oxalsaurer Kalk mit den löslichen Salzen von Silber, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Cobalt, Strontian oder

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVI, S. 113.

Baryt gekocht, so findet eine Zersetzung statt, es bildet sich ein lösliches Kalksalz, und oxalsaures Metalloxyd (als Doppelsalz?) fällt nieder.

Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $CaO.C_2O_3 + CaCl + 7HO$. Wird oxalsaurer Kalk in Salzsäure von 1,13 specif. Gew. kochend bis zur Sättigung gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung das angegebene Doppelsalz. Nach dem Abtropfen werden die Krystalle wiederholt zwischen Fliefspapier ausgepresst, so lange sie noch sauer reagiren. Das Salz ist luftbeständig, durch die geringste Menge Wasser wird es zersetzt, Chlorcalcium löst sich, und oxalsaurer Kalk bleibt zurück. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Wasser, der letzte Gehalt an Wasser geht erst über 200° vollständig fort.

Oxalsaures Kobaltoxydul: $CoO.C_2O_3 + 2HO$. Es bildet sich beim Fällen eines löslichen Kobaltoxydulsalzes mit Oxalsäure; oder wenn man kohlensaures Kobaltoxydul mit etwas überschüssiger gelöster Oxalsäure digerirt. Es stellt ein rosenrothes Pulver dar, röthet nicht Lackmus, ist in Wasser auch bei Zusatz von Oxalsäure fast unlöslich, es braucht 40000 kochender wässeriger Oxalsäure zur Lösung (Winkelblech); es löst sich etwas leichter in kochendem Wasser bei Zusatz von manchen Ammoniaksalzen, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab. In wässerigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst es sich schon in der Kälte ziemlich leicht, noch leichter in der Wärme. Aus einer Lösung in concentrirtem Ammoniak scheiden sich beim Abdampfen an der Luft colombinrothe Nadeln von oxalsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak; dieses Salz löst sich in Wasser, oxydirt sich an der Luft leicht, indem sich Kobaltoxydoxydulsalz bildet, und seine Farbe wird dann brauner.

Wird oxalsaures Kobaltoxydul in luftfreiem Wasser vertheilt und dann Kali zugesetzt, so scheidet sich ein blaues basisches Salz ab, welches durch Auswaschen mit luftfreiem Wasser rein erhalten wird. Es enthält $3CoO.C_2O_3 + 2HO$. Im luftleeren Raume getrocknet, ist es ein blaugrünes Pulver. Wird das oxalsaure Kobaltoxydul, statt es kalt mit Kali zu behandeln, damit erwärmt, so bildet sich rothes Kobaltoxydulhydrat.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak: $CoO.C_2O_3 + 9(NH_4O.C_2O_3) + 15HO$ (Winkelblech). Diese Verbindung wird erhalten durch Auflösen von oxalsaurem Kobaltoxydul in neutralem oxalsauren Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich hellrothe Krystalle, diese sind in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser sehr leicht löslich; eine Lösung mit 2 Proc. Salz erscheint dunkler gefärbt, als das Salz für sich. An der Luft verwittert das Salz, bei Abschluss der Luft geglüht, bleibt Kobalt metallisch zurück.

Wird die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak versetzt, so wird sie farblos, und es scheidet sich ein hellbraunes Pulver ab, welches $2(CoO.C_2O_3) + NH_3 + 6HO$ enthalten soll; das Salz wird durch wässeriges Kali in der Wärme zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und blaues basisches Oxydulsalz scheidet sich ab.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali wird in rothen Krystallen erhalten, wenn oxalsaures Kobaltoxydul mit neutralem oxalsauren Kali, oder wenn Kobaltoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Kali in Lösung erhitzt wird; das Salz krystallisirt beim Erkalten der Lösung; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxalsaures Kobaltoxyd ist für sich nicht dargestellt; in Ver-

bindung mit Ammoniak: $C_2O_3 . 3 C_2O_3 + 6NH_3 + 3HO$, wird es erhalten, wenn eine Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydul in concentrirtem Ammoniak längere Zeit der Luft ausgesetzt wird bei abgehaltener Kohlensäure; es scheiden sich hyacinthrothe glänzende Krystallkörner aus, welche durch Umkrystallisiren aus einer heifsen Lösung von kohlensaurem Ammoniak gereinigt werden. Das Salz (oxalsaurer Roseokobaltiak von Fremy, welches nach ihm auf $2 C_2O_3 5 NH_3$ enthält) löst sich kaum in Wasser oder wässerigem Ammoniak, leichter in heifsem kohlensauren Ammoniak. Bei 100° verliert das Salz nur wenig an Gewicht, bei stärkerer Hitze geht Ammoniak fort, und das Salz färbt sich violett. Mit Kali gekocht, entwickelt sich aus der Verbindung Ammoniak und braunes Oxydhydrat bleibt zurück.

Oxalsaures Kobaltoxyd-Oxydul: $Co_2O_3 . 3 C_2O_3 + CoO . C_2O_3$. Wird frisch ausgefälltes Kobaltoxydhydrat mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure übergossen, so löst es sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter schwacher Kohlensäureentwickelung auf, indem $^1/_3$ der Base zu Oxydulsalz reducirt ist, dessen oxalsaures Salz sich mit dem oxalsauren Kobaltoxyd vereinigt; es bildet sich eine tiefgrün gefärbte Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem trockenen Luftstrome verdampft wird. Das Salz scheidet sich in wasserfreien, dunkelgrünen, seideglänzenden Nadeln ab; es ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefst an der Luft. Die Lösung, von der Farbe des mangansauren Kalis, zersetzt sich bei Mittelwärme an der Luft, leichter unter Einfluss von Sonnenlicht oder im luftleeren Raume, es entwickelt sich Kohlensäure, indem das Salz in oxalsaures Kobaltoxydul übergeht, welches sich bei langsamer Bildung in kleinen Krystallen ausscheidet. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung langsam; Ammoniak scheidet aus der concentrirten Lösung einen braunen Niederschlag ab; Kali verhält sich ähnlich; kohlensaures Kali giebt einen grünen Niederschlag, der erst an der Luft braun wird, Cyankalium giebt einen weifsen, Ferrocyankalium, besonders in der sauren Lösung, einen blauen Niederschlag. Kalksalze fällen aus der Lösung nicht die Oxalsäure.

Wird die grüne Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydoxydul mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak oder oxalsaurem Kali versetzt, und die Lösung in einem trockenen Luftstrom oder in Vacuum verdampft, so bilden sich kleine grüne Krystalle von einem Ammoniak- oder Kali-Doppelsalz. Diese Verbindungen sind sehr leicht in Wasser löslich; ihre Lösungen zersetzen sich am Lichte und unter Einfluss von Wärme fast ebenso leicht, wie die des oxalsauren Kobaltoxydoxyduls; im Vacuum lassen sie sich rasch abdampfen, beim längeren Stehen darin erfolgt aber auch die Reduction unter Entwickelung von Kohlensäure.

Oxalsaures Kupferoxyd. Kupfer in Berührung mit wässeriger Oxalsäure und Luft oxydirt sich langsam. Eine Lösung von Kupfervitriol wird durch freie Oxalsäure fast vollständig gefällt; ebenso durch oxalsaure Alkalien, wenn diese nicht im Ueberschuss zugesetzt werden. Getrocknet ist das oxalsaure Kupferoxyd ein hellgrünlichblaues Pulver, es löst sich nicht in Wasser, auch nicht in kochender wässeriger Oxalsäure; ein Zusatz von vielen Ammoniaksalzen macht es etwas löslicher; bei Zusatz von reinem und von kohlensaurem Ammoniak ist es ziemlich leicht löslich, in warmer concentrirter Salzsäure löst es sich vollständig und giebt eine gelbe Lösung. Mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali zusammengebracht, wird das oxalsaure Kupferoxyd

lasurblau; beim Kochen damit scheidet sich schwarzes Kupferoxyd ab. Das stark getrocknete Kupfersalz enthält noch Wasser; stark erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure, wobei reines metallisches Kupfer in rothen glänzenden Blättchen zurückbleibt.

Das oxalsaure Kupferoxyd bildet mit den oxalsauren Alkalien lösliche Doppelsalze.

Oxalsaures Kupferoxyd mit Ammoniak. Wird in wässeriges Ammoniak ein Ueberschuss von oxalsaurem Kupferoxyd gebracht, so bildet sich eine tiefblaue Lösung, und es bleibt ein ungelöstes lasurblaues sandartiges Pulver zurück, dessen Zusammensetzung (nach Vogel) $2(CuO.C_2O_3)+NH_3$ seyn soll; über 100° erhitzt, verliert dieses Pulver Ammoniak, und bei höherer Temperatur verbrennt es unter Verpuffung mit Flamme.

Wird die blaue Lösung von oxalsaurem Kupferoxyd in Ammoniak verdampft, so schiefsen dunkelhimmelblaue, platte, sechsseitige Säulen an von $CuO.C_2O_3.NH_3+HO$, welche bei 15° schon verwittern unter Verlust von Ammoniak und Wasser. Bei höherer Temperatur verhält es sich wie das vorige Salz.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO.C_2O_3+NH_4O.C_2O_3+2HO$. Das Salz bildet sich durch Auflösen von Kupferoxyd in saurem oxalsauren Ammoniak, oder wenn oxalsaures Kupferoxyd in neutralem oxalsauren Ammoniak gelöst wird. Es krystallisirt in blauen Blättchen; diese sind luftbeständig, sie lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich hierbei theilweise unter Zurücklassung von etwas oxalsaurem Kupferoxyd, sie lösen sich leicht in überschüssigem oxalsauren Ammoniak; etwas über 100° verliert das Salz sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur geht auch Ammoniak fort, und die zersetzte Masse erscheint braun.

Metallisches Eisen in die Lösung von diesem Doppelsalz gebracht, verkupfert sich, indem Ammoniak frei wird; bei Zutritt von Luft löst sich dann das abgeschiedene Kupfer unter Oxydation in dem freigewordenen Ammoniak wieder auf; bei Abschluss der Luft findet dies nicht statt; zuweilen erfolgt die Abscheidung des Kupfers mittelst Eisen schon in der Kälte, zuweilen erst in der Wärme.

Oxalsaures Kupferoxyd-Kali: $CuO.C_2O_3+KO.C_2O_3+2HO$ oder $+4HO$. Das Salz lässt sich durch Lösen von kohlensaurem Kupferoxyd in saurem oxalsauren Kali, oder von oxalsaurem Kupferoxyd in neutralem oxalsauren Kali darstellen, oder wenn Kupfervitriollösung mit überschüssigem neutralen oxalsauren Kali gefällt wird. Aus der heifsen Lösung krystallisirt das Salz in grünlichblauen Rhomboëdern, welche 2 Aeq. Wasser enthalten und luftbeständig sind. Bei niedriger Temperatur scheiden sich blaue nadelförmige sechsseitige Säulen ab, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur aber schnell verwittern. Das Salz löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wobei ein Theil oxalsaures Kupferoxyd sich abscheidet; bei Zusatz von oxalsaurem Kali löst es sich vollständig. In Weingeist ist es unlöslich, verliert aber beim Uebergiefsen mit Alkohol Krystallwasser. In der Hitze verliert sowohl das Salz mit 4 Wasser, wie das mit 2 Wasser, sein Krystallwasser.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron: $CuO.C_2O_3+NaO.C_2O_3+2HO$. Entsteht in gleicher Weise, wie das Kalidoppelsalz. Es bildet blaue Nadeln, löst sich unvollständig unter theilweiser Zer-

setzung in Wasser, ist bei Zusatz von oxalsaurem Natron löslich ohne Zersetzung. Es ist luftbeständig, im Licht zersetzt es sich und wird, ohne sein Gewicht zu verändern (Vogel), zuerst grün, dann braun. In der Hitze verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann bei höherer Temperatur.

Oxalsaures Lanthanoxyd ist in Wasser unlöslich.

Oxalsaures Lithon. Das neutrale Salz ist schwierig krystallisirbar und leicht in Wasser löslich; das saure Salz bildet durchsichtige, etwas weniger lösliche Krystallkörner.

Oxalsaure Magnesia: $MgO . C_2O_3 + 2\dot{H}O$. Zur Darstellung desselben digerirt man kohlensaure Magnesia mit einer Auflösung von Oxalsäure, oder fällt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit oxalsaurem Kali. Das Salz ist ein weifses Pulver, sehr wenig in Wasser löslich und wird auch durch Zusatz von Oxalsäure nicht merkbar löslicher. Es verliert bei 100° viel weniger, als 1 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Magnesia-Ammoniak: 1) $MgO . C_2O_3 + 5(\dot{N}H_4O . C_2O_3) + 4\dot{H}O$ (Gmelin), oder $MgO . C_2O_3 + 6(\dot{N}H_4O . C_2O_3) + 4\dot{H}O$ (Kayser). Man sättigt eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak kochend mit oxalsaurer Magnesia, oder kocht eine Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Magnesia. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Doppelsalz in milchweifsen, warzenförmigen Krystallen ab; sie sind in Wasser löslich, wobei sich ein wenig oxalsaure Magnesia abscheidet; sie verwittern an der Luft.

2) $3(MgO . C_2O_3) + \dot{N}H_4O . C_2O_3 + 2\dot{H}O$, bildet sich, wenn nicht zu verdünnte Lösungen von Chlormagnesium und oxalsaurem Ammoniak gemischt werden; im Laufe von einigen Stunden oder in einigen Wochen, je nach der Concentration der Flüssigkeit, scheidet es sich in durchscheinenden, weifsen Krystallrinden aus. Das Salz ist geschmacklos, es löst sich in 480 Thln. Wasser; es ist löslich in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt.

Oxalsaures Magnesia-Kali: $MgO . C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 6\dot{H}O$. Eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsauren Kali wird mit frisch gefällter oxalsaurer Magnesia gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in milchweifsen, warzenförmigen Krystallen aus; diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, heifses Wasser löst das oxalsaure Kali daraus auf. An der Luft verwittern sie.

Oxalsaures Manganoxyd. Eine kalte Auflösung von Oxalsäure mit Manganoxyd geschüttelt, giebt (nach Frommherz) eine braune Lösung, die bei Zusatz von Kali purpurroth wird; langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zersetzt sie sich, es entwickelt sich Kohlensäure unter Abscheidung von oxalsaurem Oxydulsalz.

Oxalsaures Manganoxydul. Das Salz bildet sich, wenn kohlensaures Manganoxydul mit wässeriger Oxalsäure digerirt wird, oder man fällt eine nicht zu verdünnte Lösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Kali, welches aber nicht im Ueberschuss angewendet werden darf. Es scheidet sich als weifses, krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Trocknen oft schwach röthlich ist. Es löst sich in 900 kaltem, in etwas weniger kochendem Wasser; bei Zusatz von Oxalsäure ist es nicht in der Kälte,

aber in der Wärme viel löslicher; auch Zusatz von Essigsäure und von den meisten Ammoniaksalzen macht, dass es sich in der Wärme leichter löst. Das Salz enthält Krystallwasser, verliert aber bei 100° nichts am Gewicht.

Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak: $MnO . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 4 HO$. Oxalsaures Manganoxydul löst sich in einer siedenden Lösung von oxalsaurem Ammoniak, beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Doppelsalz in weifsen Nadeln, die an der Luft zu einem gelben Pulver verwittern.

Wird die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, vielleicht entweder eine Verbindung des Doppelsalzes mit Ammoniak, oder ein Doppelsalz mit basisch oxalsaurem Manganoxydul: $3 (Mn O . C_2 O_3) + NH_4 O . C_2 O_3 + 2 NH_3 + 8 HO$, oder $(3 Mn O + C_2 O_3) + 3 (NH_4 O . C_2 O_3) + 6 HO$.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali. Oxalsaures Manganoxydul löst sich beim Erhitzen auch in oxalsaurem Kali; beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in weifsen oder röthlichen Krystallen.

Oxalsaures Methyloxyd. Oxalholzäther. Kleeholzäther. Oxalformester. Oxamethol: $C_2H_3O . C_2O_3$. Von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung destillirt man gleiche Theile Holzgeist, Schwefelsäurehydrat und krystallisirter Oxalsäure, oder auf 1 Holzgeist 1 Sauerkleesalz und 2 Schwefelsäure oder 4 Thle. verwitterter Oxalsäure mit 4 Holzgeist und $1/2$ bis höchstens 1 Schwefelsäure; zweckmäfsig ist es, das Gemenge einige Zeit vor der Destillation mit einander zu digeriren, ähnlich wie bei Bereitung des Oxaläthers. Es geht bei der Destillation zuerst etwas Holzgeist und dann der Aether über, der in der Vorlage krystallinisch erstarrt; man lässt ihn in einem Oelbade trocknen, um Holzgeist und Wasser zu entfernen, und destillirt ihn dann über Bleiglätte, wobei die freie Oxalsäure zurückbleibt.

Der Oxalholzäther krystallisirt in rhombischen farblosen Tafeln, er riecht dem Oxalweinäther etwas ähnlich; er löst sich ein wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Holzgeist, besonders in der Wärme. Er schmilzt bei 51° und siedet bei 161°.

Zersetzungen des oxalsauren Methyloxyds. 1) Durch Wasser. Oxalholzäther mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Berührung, zersetzt sich bald, schneller noch beim Erhitzen. Hierbei bildet sich, nach Péligot, Oxalsäure und Holzgeist; nach Schweitzer neben Oxalsäure ein Oel, $C_{20}H_{21}O$, welches er Methol nennt.

2) Durch Alkalien. Wird zu einer Lösung von Oxalholzäther wenig Kalihydrat gesetzt, so zwar, dass es nicht zur Sättigung aller Oxalsäure hinreicht, so scheidet sich beim Verdampfen ein Salz ab, welches wahrscheinlich oxalsaures Methyloxyd-Kali ist. Wird der Aether in Weinalkohol gelöst und mit Kalihydrat bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von oxalsaurem Aethyloxyd-Kali ab.

3) Durch Ammoniak. Bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak bildet sich Holzgeist und Oxamid; bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas entsteht oxaminsaures Methyloxyd (s. d. A.) und Holzgeist.

4) Durch Chlorgas. Bei Einwirkung von trockenem Chlor-

gas auf oxalsaures Methyloxyd wird nach und nach der Wasserstoff des Methyloxyds durch Chlor ersetzt. Es bilden sich hier verschiedene Producte.

Oxalsaures Bichlormethyloxyd. Cloroxalformester. Zweifach gechlorter Holzäther. Vierfachchlor-Oxamethol: $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O . C_2 O_3$. Diese Verbindung ist von Malaguti entdeckt Um sie darzustellen, wird trockenes Chlorgas über im Schmelzen erhaltenen Oxalholzäther geleitet, ohne das Sonnenlicht einwirken zu lassen. Die Wirkung geht im Tageslicht nur langsam vor sich, so dass nach einer Einwirkung von mehreren Wochen nur ein kleiner Theil des behandelten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Dieser flüssige Theil wird abgegossen und nochmals mit Chlor behandelt, so lange, bis ein Tropfen sich vollständig in Wasser unter Aufbrausen löst. Das gelbe, rauchende Product wird dann zuerst an der Luft erwärmt, und darauf fractionirt destillirt, es bleiben Oxalsäure und oxalsaures Methyloxyd, zum Theil gechlortes, zurück; von den Destillaten sind diejenigen die reinsten, die bei Zerlegung durch Wasser nur Kohlenoxyd, nicht auch Kohlensäure entwickeln, denn

$$\underbrace{C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O . C_2 O_3}_{\text{Oxalchlorholzäther}} + HO = \underbrace{2CO}_{\text{Kohlenoxyd}} + 2HCl + \underbrace{C_2 O_3}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Der reine Aether ist eine farblose flüchtige Substanz; an feuchter Luft oder mit sehr wenig Wasser zusammengebracht, bildet sich krystallisirte Oxalsäure.

Oxalsaures Trichlormethyloxyd. Perchloroxalformester. Dreifach gechlorter Oxalholzäther. Sechsfach-Oxamethol. Wird Oxalholzäther unter Einfluss des directen Sonnenlichts der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so bildet sich zuerst auch oxalsaures Bichlormethyloxyd, bald entsteht aber noch ein chlorreicheres Product, das oxalsaure Trichlormethyloxyd, welches von Cahours entdeckt ist. Seine Zusammensetzung ist: $C_2 Cl_3 O . C_2 O_3$.

Zu seiner Darstellung wird trockenes oxalsaures Methyloxyd in kleinen Portionen in vollständig mit Chlor gefüllte Flaschen gebracht, und dann der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt. Es tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die aber bald nachlässt. Sobald die Farbe des Chlorgases sich nicht verändert, ist die Umwandlung vollständig.

Der Oxalperchlorholzäther bildet schneeweifse, perlglänzende Blättchen, er schmilzt bei gelinder Wärme, bei höherer Temperatur zersetzt er sich, ein Theil sublimirt unzersetzt.

Zersetzungen des oxalsauren Trichlormethyloxyds: 1) durch Wärme. Wird die Verbindung durch ein auf 350° bis 400° erhitztes Rohr geleitet, so zerlegt sie sich vollständig in Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) und Kohlenoxyd:

$$C_2 Cl_3 O . C_2 O_3 = 3 \underbrace{\left\{ C \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right\}}_{\text{Chlorkohlenoxyd.}} + CO$$

2) durch fixe Alkalien. Eine wässerige Lösung von Kali wirkt heftig zersetzend ein, es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures Kali und oxalsaures Kali:

$$\underbrace{C_2\,Cl_3\,O\,.\,C_2\,O_3}_{\text{Oxaltrichlorholzäther.}} + 6\,K\,O = 2\,(KO\,.\,C\,O_2) + 3\,K\,Cl + KO\,.\,C_2\,O_3.$$

Natron und Aetzbaryt wirken ähnlich wie Kali.

3) Durch Ammoniak. Die Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf den gechlorten Aether ist eine sehr energische, es findet Zersetzung Statt, indem Salmiak und Carbamid (?) entsteht.

4) Durch Anilin und Nicotin. Auch diese Basen greifen den Aether schnell an; die Zersetzungsproducte sind nicht weiter untersucht.

5) Durch Aceton und durch Aether. Indem diese Flüssigkeiten die Substanz zersetzen, bilden sich neben Chlorkohlenoxyd verschiedene flüssige Substanzen, die nicht weiter untersucht sind.

6) Durch Alkohol. Giefst man Weingeist in kleinen Mengen auf das gechlorte oxalsaure Methyloxyd, so zersetzt sich dieses unter starker Erhitzung und Entwickelung von dicken Dämpfen von Chlorkohlenoxyd. Sobald kein Aufbrausen mehr stattfindet, mischt man das Product mit Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, welches durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit wird. Das Oel ist ein Gemenge von einer bei 94° bis 96° siedenden chlorhaltenden Flüssigkeit, und einem bei 184° überdestillirenden chlorfreien Aether; der letztere ist oxalsaures Aethyloxyd: $C_4\,H_5\,O\,.\,C_2\,O_3$. Die chlorhaltende Flüssigkeit ist $C_6\,H_5\,Cl\,O_4$, danach lässt sie sich ansehen als chlorameisensaures oder vielleicht chlorkohlensaures Aethyloxyd: $C_4\,H_5\,O\,.\,C_2\,Cl\,O_3$, oder $C_4\,H_5\,O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O_3\end{matrix}\right.$.

Die Zersetzung durch Alkohol ist dann folgende:

$$\underbrace{C_2\,Cl_3\,O\,.\,C_2\,O_3}_{\text{Oxalchlormethyläther}} + 2\,\underbrace{(C_4\,H_6\,O_2)}_{\text{Alkohol}} = 2\,H\,Cl + \underbrace{C_6\,H_5\,O_4}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{C_6\,H_5\,Cl\,O_4}_{\text{Chlorameisenäther.}}$$

7) Durch Holzgeist. Bei Einwirkung von Holzgeist zeigen sich genau die gleichen Erscheinungen wie beim Alkohol. Wird das flüssige Product der Reaction mit Holzgeist durch Zusatz von Wasser zersetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches bei der Destillation ein schwer flüchtiges Product giebt, das bei 162° siedet, und oxalsaures Methyloxyd ist, und ein leichtes, flüchtiges, bei 80° übergehendes Product, chlorameisensaures Methyloxyd, $C_2\,H_3\,O\,.\,C_2\,Cl\,O_3$. Diese Flüssigkeit hat einen erstickenden Geruch, namentlich in der Wärme, durch Ammoniak wird sie zersetzt, indem sich eine in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz bildet.

8) Durch Amylalkohol. Wird Fuselöl mit dem Perchloroxalholzäther zusammengebracht, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, wie bei Alkohol oder Holzgeist; das durch Wasser abgeschiedene Oel enthält oxalsaures Amyloxyd, $C_{10}\,H_{11}\,O\,.\,C_2\,O_3$, welches bei 260° überdestillirt, und eine bei 150° bis 160° destillirende Flüssigkeit von stechendem Geruch, wahrscheinlich $C_{10}\,H_{11}\,O\,.\,C_2\,Cl\,O_3$.

Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd. Oxalmethylovinid oder Oxalvinomethylid: $\left\{\begin{matrix}C_4\,H_5\,O\\C_2\,H_3\,O\end{matrix}\right\}.\,2\,C_2\,O_3$ oder $C_4\,H_5\,O\,C_2\,O_3 + C_2\,H_3\,O\,.\,C_2\,O_3$. Dieser Doppeläther ist 1850 von Chancel entdeckt, er bildet sich bei der Destillation von ätheroxalsaurem Kali mit

methylätherschwefelsaurem Kali, oder wenn methylätheroxalsaures Kali mit ätherschwefelsaurem Salz gemengt destillirt wird:

$$\underbrace{(KO\,.\,C_2O_3 + C_4H_5O\,.\,C_2O_3)}_{\text{Aetheroxalsaures Kali}} + \underbrace{(KO\,.\,SO_3 + C_2H_3O\,.\,SO_3)}_{\text{Methylätherschwefelsaures Kali}}$$
$$= \underbrace{(C_4H_5O\,.\,C_2O_3 + C_2H_3O\,.\,C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Methyl-Aethyloxyd}} + \underbrace{2\,(KO\,.\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Kali.}}$$

Zur Darstellung dieser Doppelverbindung wird ätheroxalsaures Kali (dessen Darstellung siehe unter: »saures oxalsaures Aethyloxyd« Bd. I., S. 122) bei 100° getrocknet, mit sorgfältig getrocknetem, methylätherschwefelsaurem Kali gemengt, wobei man, um die Destillation zu erleichtern, Bimssteinpulver beimischt. Das Gemenge wird im Sandbade destillirt; es geht eine unreine, gelbliche, stark nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit über; sie wird wiederholt über Chlornatrium destillirt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd rectificirt.

Das oxalsaure Methyloxyd-Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, sie hat bei 12° ein specifisches Gewicht von 1,27, sie siedet bei 160° bis 170° und destillirt unverändert über; das specifische Gewicht des Dampfes ist 4,6, es berechnet sich bei einer Verdichtung auf 4 Volum zu 4,5. In kaltem Wasser löst der Aether sich nicht, beim Stehen damit, und auch schon an feuchter Luft zersetzt er sich langsam, schneller beim Kochen mit Wasser; Kalilauge zersetzt ihn sogleich, es bildet sich Holzgeist, Alkohol und Oxalsäure [1]).

Oxalsaures Molybdänoxyd. Das Salz scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in schwarzblauen Krystallen ab; es löst sich mit rother Farbe in Wasser, Ammoniak fällt aus der Lösung ein ziegelrothes basisches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Mit oxalsaurem Kali bildet es ein in Wasser lösliches Doppelsalz, welches entsteht, indem saures oxalsaures Kali mit Molybdänoxydhydrat erwärmt wird.

Oxalsaures Molybdänoxydul entsteht beim Fällen eines Molybdänoxydulsalzes mit Oxalsäure, ein dunkelgrauer Niederschlag, im trockenen Zustande fast schwarz, er löst sich nicht in Wasser, selbst bei Zusatz von freier Oxalsäure löst er sich sehr wenig. Mit oxalsaurem Kali bildet er ein in Wasser lösliches purpurfarbenes Doppelsalz.

Oxalsaure Molybdänsäure. Wird wässerige Oxalsäure mit Molybdänsäure digerirt, so bildet sich eine farblose Lösung; beim Verdunsten derselben bleibt eine farblose Gallerte, die nach einiger Zeit von selbst krystallinisch wird. Das Salz ist in Wasser und mit gelber Farbe in Weingeist löslich.

Eine Lösung von saurem oxalsauren Kali löst die Molybdänsäure, es bildet sich ein nicht krystallisirbares Doppelsalz.

Oxalsaures Natron findet sich in manchen Pflanzen, so in manchen Salsola-Arten und im Saft des *Mesembrianthemum crystallinum*. Neutrales Salz: $NaO\,.\,C_2O_3$. Das Salz wird durch Neutralisation von aufgelöster krystallisirter Oxalsäure (100 Thle.) mit krystallisirtem koh-

---

[1]) Chancel: Compt. rend. des travaux de chem. par Laurent et Gerhardt. 1850. p. 372. Annalen der Chem. und Pharm. LXXIX, S. 91. Journ. für praktische Chemie LI, S. 316.

lensauren Natron (227 Thle.) dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, wasserfreien Krystallkörnern (Graham), 100 Thle. Wasser lösen 3,74 Thle. Salz bei 20°,8 und 6,24 Salz bei 100° (Pohl).

Saures Salz: $NaO.C_2O_3 + HO.C_2O_3 + 2$ aq. Entsteht durch Auflösen von 100 krystallisirter Oxalsäure und 114 krystallisirtem kohlensauren Natron in Wasser, und Krystallisiren. Die Krystalle sind sauer, schwer löslich in Wasser, sie verlieren bei 100° nur 1 Aeq. Wasser, erst bei 160° geht auch das zweite Aeq. Krystallwasser fort.

Oxalsaures Natron-Kali. Wird Sauerkleesalz mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so soll sich, nach Wenzel, ein leicht lösliches Salz bilden, welches dem Alaun ähnlich krystallisirt; nach Rammelsberg scheidet sich wasserfreies neutrales oxalsaures Natron krystallinisch ab.

Oxalsaures Nickeloxydul: $NiO.C_2O_3 + 2HO$. Gelöste Oxalsäure nimmt in der Wärme Nickeloxydulhydrat auf und zersetzt kohlensaures Nickeloxydul; sie fällt die Nickeloxydulsalze fast vollständig. Die oxalsauren Alkalien fällen die Nickeloxydulsalze gar nicht oder sehr langsam; beim Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag leicht auf. Das oxalsaure Nickeloxydul bildet grünliche Flocken, es löst sich nicht in Wasser, und selbst in kochendem Wasser bei Zusatz von freier Oxalsäure sehr wenig, dagegen löst es sich leicht in stärkeren Mineralsäuren. Beim Erhitzen verliert das Salz Wasser; in einer Retorte bis zur Zersetzung erhitzt, bleibt Nickelmetall zurück.

Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich nur wenig in den meisten Ammoniaksalzen, aber leicht in reinem und kohlensaurem Ammoniak. Wird die violette Lösung des Nickeloxydulsalzes in Ammoniak an die Luft gestellt, so dampft Ammoniak fort, und es scheidet sich ammoniakhaltendes oxalsaures Nickeloxydul: $2(NiO.C_2O_3) + NH_3 + 6HO$, in krystallinischen Rinden von hellbläulich grüner Farbe ab; das Salz löst sich nicht in Wasser, aber leicht wieder in Ammoniak.

Oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiO.C_2O_3 + 9(NH_4O.C_2O_3) + 15HO$. Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich in oxalsaurem Ammoniak; aus der hellgrünen Lösung krystallisirt dieses schwach grün gefärbte Salz; es verhält sich ganz analog dem entsprechenden Kobaltoxydulsalz; Ammoniak fällt aus seiner wässerigen Lösung ein hellgrünes basisches Salz, das identisch ist mit dem, welches aus einer Lösung von oxalsaurem Nickeloxydul an der Luft herauskrystallisirt.

Oxalsaures Nickeloxydul-Kali. Wird oxalsaures Nickeloxydul mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali erhitzt, so bildet sich ein hellgrünes neutrales, nicht in kaltem Wasser lösliches Salz.

Oxalsaures Palladiumoxydul fällt als ein hellgelber Niederschlag, wenn salpetersaures Palladiumoxydul mit oxalsauren Alkalien gefällt wird.

Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniak: $PdO.C_2O_3 + NH_4O.C_2O_3 + 2HO$ oder $+ 8HO$. Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn die Lösung eines Palladiumoxydulsalzes in Ammoniak mit Oxalsäure versetzt, oder wenn Palladiumoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak gekocht wird. Das Salz krystallisirt aus der heifsen Lösung in bronzegelben, kurzen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten; zuweilen bilden sich lange Nadeln mit 8 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Platinoxyd bildet sich beim Auflösen von Platinoxydhydrat in Oxalsäure, es bildet gelbe Krystalle.

Oxalsaures Platinoxydul. Wird Platinoxyd-Natron mit einer Lösung von Oxalsäure erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure eine dunkle Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst grün, dann dunkelblau wird. Aus dieser Lösung scheiden sich nach und nach kupferrothe, metallisch glänzende Nadeln ab von oxalsaurem Platinoxydul; die zurückbleibende blaue Mutterlauge wird beim Verdünnen mit Wasser gelb, durch Abdampfen wieder blau. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen mit einer schwachen Verpuffung, es entwickelt sich Wasser und Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxyd: $HgO . C_2O_3 . HO$. Das Salz scheidet sich als ein weifses, unlösliches Pulver aus, wenn eine Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Oxalsäure oder oxalsaurem Alkali gefällt wird. Es ist weifs, bräunt sich langsam am Licht, ist unlöslich in Wasser, durch längeres Kochen damit wird es zersetzt in saures lösliches und basisches unlösliches Salz; es ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. In der Wärme ist es kaum löslich in wässeriger Oxalsäure, leicht löslich in Salpetersäure oder Salzsäure. In der Hitze wird es zersetzt.

Wird das oxalsaure Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak digerirt, so bleibt ein weifses basisches oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich in etwa 400 Thln. Wasser, oder in fast 500 Thln. Weingeist löst, in Aether aber unlöslich ist. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und in heifser Salpetersäure. Kalihydrat färbt das Salz gelb.

Oxalsaures Quecksiberoxyd-Ammoniak. Oxalsaures Quecksilberoxyd löst sich beim Digeriren in gelöstem neutralen oxalsauren Kali; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in weifsen glänzenden Blättchen ab, die sich am Licht bald gelb färben. Das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem oxalsaures Quecksilberoxyd zurückbleibt. Mit Kalilauge erhitzt, scheidet sich Quecksilberoxyd aus, für sich erhitzt, schmelzen die Krystalle, sie entwickeln Ammoniak und verpuffen zuletzt unter Entwickelung von Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxydul. Wird Quecksilberoxydul in der Kälte mit gelöster Oxalsäure längere Zeit in Berührung gelassen, oder salpetersaures oder schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali gefällt, so bildet sich oxalsaures Quecksilberoxydul als ein weifses lockeres Pulver, es färbt sich, besonders wenn es feucht ist, am Licht; es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch nicht in Weingeist oder Aether; wässerige Oxalsäure löst es kaum merkbar; in heifser Schwefelsäure oder in warmer concentrirter Salpetersäure wird es gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ab. Langsam erhitzt, zerlegt es sich nicht weit über 100° ruhig, aber vollständig, rasch erhitzt verpufft es. — Mit nicht zu viel verdünntem Ammoniak geschüttelt, bildet sich ein unlösliches, schwarzes, basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Beim Digeriren mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zerlegt das oxalsaure Quecksilberoxydul sich in Oxydsalz und metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali. Zur Darstellung desselben wird frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul mit oxalsaurem Kali bei ganz gelinder Wärme digerirt. Beim allmäligen Ver-

dampfen scheidet sich das Salz in farblosen vierseitigen Prismen ab. Es ist ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser und lässt sich umkrystallisiren; es ist nicht löslich in Weingeist. Die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Oxalsaures Silberoxyd. Die Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd werden durch Oxalsäure gefällt. Das oxalsaure Silberoxyd ist ein weifses Pulver, es färbt sich am Licht, in Wasser ist es unlöslich; in der Hitze löst es sich in einer Auflösung verschiedener Ammoniaksalze, beim Erkalten scheidet es sich gröfstentheils wieder ab, in reinem und in kohlensaurem Ammoniak löst es sich auch in der Kälte, ebenso in Salpetersäure. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich unter schwachem Verpuffen und unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure. Auch durch den Schlag verpufft es schwach. In einem Strom von Wasserstoff bei 100° erhitzt, zersetzt es sich und bildet braungelbes saures oxalsaures Silberoxydul, $Ag_2O . C_2O_3 + HO . C_2O_3$, welches bei 140° im Wssserstoff heftig explodirt.

Oxalsaures Silberoxyd-Kali. Beim Digeriren von saurem oxalsauren Kali mit Silberoxydhydrat oder mit kohlensaurem Silberoxyd bildet sich dieses leicht lösliche Doppelsalz, welches beim Verdampfen in luftbeständigen Rhomboëdern krystallisirt.

Oxalsaurer Strontian: $SrO . C_2O_3 + HO$. Eine Lösung von salpetersaurem Strontian wird mit neutralem oxalsauren Kali gefällt. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver, es löst sich nur in 1920 Thln. kochendem Wasser, leichter bei Gegenwart von Salmiak oder von salpetersaurem Ammoniak, aber wenig in wässeriger Oxalsäure. Das auf 100° erhitzte Strontiansalz enthält noch Krystallwasser.

Wenn die Lösung eines Strontiansalzes mit Oxalsäure versetzt wird, so soll sich auch saures Salz bilden.

Oxalsaure Tantalsäure (?). Tantalsäurehydrat löst sich, nach Wollaston, in wässeriger Oxalsäure, nach Berzelius nur in saurem oxalsauren Kali zu einer farblosen Lösung, aus welcher Alkalien Tantalsäure fällen.

Oxalsaures Telluroxyd. Eine Lösung von Oxalsäure löst nicht die wasserfreie tellurige Säure, aber das Hydrat; beim Verdampfen scheidet sich das Salz krystallinisch körnig aus; es ist leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich.

Oxalsaure Thonerde: $Al_2O_3 . 3 C_2O_3 + HO$. Ein nicht in Wasser lösliches Salz, welches daher aus Lösungen von Thonerdesalzen durch oxalsaures Kali gefällt wird. Das Salz löst sich leicht bei Zusatz von etwas Oxalsäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt dann eine amorphe gelbliche Masse zurück, sie röthet Lackmus und ist sehr leicht in Wasser löslich, zerfliefst sogar an der Luft.

Oxalsaure Thonerde-Baryt: $Al_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 10HO$ oder $+ 30HO$. Wird eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum mit einer Lösung von saurer oxalsaurer Thonerde gemengt, so scheidet sich dieses Salz in kleinen weifsen, seideglänzenden Nadeln aus. Es ist kaum in kaltem, und nur in 30 Thln. kochendem Wasser löslich. Ammoniak zieht Oxalsäure aus und lässt oxalsauren Baryt gemengt mit Thonerde zurück.

Oxalsaure Thonerde-Kali. Wird 1 Thl. Thonerdehydrat mit 5 Thln. saurem oxalsauren Kali in Wasser gelöst, so bleibt beim

Abdampfen das Doppelsalz als ein gummiartiges, leicht in Wasser lösliches, aber nicht zerfliefsliches Salz zurück.

Oxalsaure Thonerde-Natron: $Al_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (NaO . C_2O_3) + 6 HO$. Das Salz bildet sich, wenn Thonerdehydrat in saurem oxalsauren Natron gelöst wird; beim Verdunsten oder beim Uebergiefsen der Lösung mit Weingeist scheidet sich das Salz in dünnen Blättern ab.

Oxalsaure Thonerde-Strontian: $Al_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(SrO . C_2O_3) + 18 HO$. In ähnlicher Weise wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt das Salz in kleinen weifsen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt.

Oxalsaure Thorerde. Thorerdesalze werden durch Oxalsäure aus ihren Lösungen gefällt, es bildet sich ein schwerer weifser Niederschlag; er ist unlöslich in Wasser und in überschüssiger Oxalsäure; in anderen verdünnten Säuren ist er schwer löslich. Beim Auswaschen mit Wasser geht das Filtrat gern milchig durch das Filter, was durch Zusatz von Oxalsäure verhütet wird.

Oxalsaure Titansäure: $13 TiO_2 + 2 C_2O_3 + 12 HO$ oder $TiO_2 + 2 C_2O_3 + 12 (TiO_2 . HO)$. Wird die Lösung eines Salzes des Titanoxyds mit Oxalsäure versetzt, so scheidet beim Kochen die oxalsaure Verbindung sich als käsige Masse ab. Der weifse Niederschlag röthet Lackmus, er löst sich in Titanchlorid wie in überschüssiger Oxalsäure.

Oxalsaures Uranoxyd: $Ur_2O_3 . C_2O_3 + 3 HO$. Um das Salz darzustellen, werden concentrirte Lösungen von Oxalsäure und von salpetersaurem Uranoxyd mit einander gemengt. Bei Anwendung von kalten Lösungen bildet sich ein gelbes Pulver; waren die Flüssigkeiten heifs, so fällt ein zähes Magma nieder, welches allmälig krystallinisch wird. Es wird mit Wasser abgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach sauer reagirt. Ein schwefelgelbes Salz von 2,98 specif. Gewicht, es löst sich in 125 Thln. Wasser von 14° und in 30 Thln. siedendem Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich unter Einwirkung des Sonnenlichts, es entwickelt sich Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, während violettbraune Flocken von Uranoxydulhydrat sich abscheiden, welche sich an der Luft wieder zu gelben Uranoxydhydrat oxydiren. Das lufttrockene Salz enthält 3 Aeq. Wasser, 2 Aequivalente werden bei 100° ausgetrieben, an der Luft aberwieder aufgenommen; bis 300° bei Abschluss der Luft erhitzt, zersetzt das Salz sich unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure, während kupferrothes Uranoxydul zurückbleibt.

Das oxalsaure Uranoxyd löst sich in der Kälte in stärkeren Säuren, auch schon in überschüssiger Oxalsäure; wird die letztere gelbe, Lackmus schwach röthende Lösung eingedampft, so bilden sich undeutliche krystallinische Rinden eines sauren Salzes.

Kohlensaures Ammoniak löst das oxalsaure Uranoxyd leicht auf, beim anhaltenden Kochen scheidet sich reines oxalsaures Uranoxyd wieder unverändert ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Ammoniak: $Ur_2O_3 . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 4 HO$. Oxalsaures Uranoxyd löst sich in reinem wie in oxalsaurem Ammoniak leicht auf, beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das genannte Doppelsalz in gelben durchsichtigen Säulen ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Kali: 1) $Ur_2O_3 . C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 3HO$. Dieses Salz wird erhalten, indem eine heifse wässerige Lösung von neutralem oxalsauren Kali mit oxalsaurem Uranoxyd gesättigt und heifs filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in grofsen citronengelben, durchsichtigen und luftbeständigen schiefen rhombischen Säulen ab. Das Salz löst sich in Wasser, die Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht; Chlorcalcium giebt damit einen Niederschlag, der Uranoxyd-Kalk und oxalsauren Kalk enthält, ein Theil der Oxalsäure bleibt aber in Lösung. Bei 100° verliert das Salz unter Verwittern alles Wasser.

2) $2(Ur_2O_3 . C_2O_3) + 3(KO . C_2O_3) + 10HO$. Wird oxalsaures Uranoxyd mit überschüssigem gelösten oxalsauren Ammoniak erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten dieses letztere Doppelsalz fast vollständig aus; es krystallisirt in kleinen gelben, zusammengehäuften Krystallen; sie lösen sich in Wasser, diese Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht. Die Krystalle verlieren etwas über 100° den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Uranoxydul: $UrO . C_2O_3 + 3HO$. Wird ein wenig frisch gefälltes Uranoxydulhydrat zu einer Lösung von Oxalsäure gebracht, so bildet sich zuerst eine grüne Lösung; bei Zusatz von mehr Hydrat entsteht dann das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird am besten Uranchlorür mit Oxalsäure gefällt, und der Niederschlag mit kockendem Wasser ausgewaschen, um Uranoxydsalz, welches sich gebildet haben könnte, zu entfernen. Das oxalsaure Uranoxydul ist ein grünweifses Pulver, es verändert sich nicht an der Luft, verliert schon im Vacuum 2 Aeq. Wasser.

Wird das Salz mit gelöster Oxalsäure gekocht, so verwandelt es sich, ohne sich zu lösen, in ein saures Salz, $2UrO . 3C_2O_3 + 2HO$.

Das neutrale Salz löst sich schwierig in Salzsäure, durch Kali oder Ammoniak wird es vollständig zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak: $UrO . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3$. Frisch gefälltes Uranoxydulhydrat löst sich in saurem oxalsauren Ammoniak, die dunkelgrüne Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle dieses Doppelsalzes. Sie sind in Wasser löslich und werden durch Umkrystallisiren nicht zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Kali: $5(UrO . C_2O_3) + KO . C_2O_3 + 10HO$ (?). Wird frisch gefälltes Uranoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Kali gekocht, so löst sich nur wenig mit grüner Farbe, der gröfsere Theil verwandelt sich in ein graues Pulver, das etwas Kalisalz neben Uranoxydulsalz enthält, welches die angegebene Zusammensetzung hat.

Oxalsaures Vanadoxyd. Wird eine Lösung von Oxalsäure in der Wärme mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so bildet sich beim Abdampfen eine hellblaue durchscheinende, gummiartige Masse, die sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löst. —

Wird die blaue Lösung mit etwas Oxalsäure versetzt, so bilden sich beim freiwilligen Verdampfen blaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Zusammensetzung der beiden Salze ist noch nicht bekannt.

Oxalsaures Vanadoxyd-Kali. Wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so trocknet die Lösung zu einem dunkelblauen amorphen Firniss ein.

Oxalsaure Vanadsäure. Oxalsäure reducirt namentlich im

Ueberschuss die Vanadinsäure leicht, die zuerst gelbe Lösung wird daher bald blau. Bei Gegenwart von wenig Oxalsäure geht die Reduction nicht so leicht vor sich.

Wird oxalsaures Vanadoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und mit Wasser behandelt, so bildet sich eine gelbrothe Lösung von oxalsaurer Vanadinsäure, und beim Abdampfen bleibt diese Verbindung als eine rothgelbe, extractartige, in Wasser leicht lösliche Masse zurück.

Oxalsaures Wismuthoxyd: $BiO_3 . 3 C_2 O_3 + 4 \dot{H}O$. Wird Wismuthoxyd mit einer Lösung von Oxalsäure oder von saurem oxalsauren Kali längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich vollständig in ein weifses krystallinisches Pulver von neutralem oxalsauren Wismuthoxyd.

Wird das Salz wiederholt mit Wasser ausgekocht, so wird ihm Oxalsäure entzogen und es bleibt basisches Salz, $2 BiO_3 . 4 C_2 O_3 + 3 \dot{H}O$, als ein weifses Krystallpulver, welches sich ziemlich leicht in Salzsäure, aber wenig in verdünnter Salpetersäure löst.

Oxalsaure Yttererde: $YO . C_2 O_3 + 3 \dot{H}O$. Die Yttererdesalze werden durch Oxalsäure gefällt, der weifse Niederschlag ist anfangs voluminös käseartig, wird aber bald dichter. Das Salz ist in Wasser unlöslich, es löst sich nicht in Oxalsäure oder in oxalsaurem Ammoniak, auch nicht in verdünnter Salzsäure, es löst sich aber in Salpetersäure oder in concentrirter Salzsäure.

Wegen der Unlöslichkeit der oxalsauren Yttererde ist Oxalsäure das beste Fällungsmittel für die Salze dieser Erde.

Oxalsaure Yttererde-Kali fällt nieder, wenn ein Yttererdesalz mit oxalsaurem Kali versetzt wird. Es ist ein weifses dichtes Pulver, unlöslich im Wasser.

Oxalsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_2 O_3 + 2 \dot{H}O$. Das Salz bildet sich bei Einwirkung von gelöster Oxalsäure auf metallisches Zink. Am besten wird ein gelöstes Zinksalz mit freier Oxalsäure oder mit oxalsaurem Alkali gefällt. Es ist ein weifses, nicht krystallinisches Pulver, kaum in Wasser löslich. Ueber 100° verliert es alles Krystallwasser; beim Glühen geht Kohlensäure und Kohlenoxyd fort, und es bleibt reines Zinkoxyd zurück.

Das oxalsaure Zinkoxyd löst sich in verdünnten Säuren, in wässerigem reinem und in kohlensaurem Ammoniak, und in der Wärme auch bei Gegenwart anderer Ammoniaksalze, besonders des Salmiaks.

Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO . C_2 O_3 + 2 (\dot{N}H_4 O . C_2 O_3) + 3 \dot{H}O$. Eine Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak wird mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt, und das Filtrat langsam abgedampft. Die Verbindung entsteht auch, wenn eine Lösung von Zinkchlorid in Ammoniak mit Oxalsäure gefällt wird. Die aus der Lösung erhaltenen, milchweifsen, warzenförmigen Massen verwittern an der Luft, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, durch heifses Wasser werden sie zersetzt.

Oxalsaures Zinkoxyd-Kali: $ZnO . C_2 O_3 + KO . C_2 O_3 + 4 \dot{H}O$. Aufgelöstes neutrales oxalsaures Kali nimmt beim Kochen oxalsaures Zinkoxyd auf; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen durchsichtigen Tafeln aus; diese verwittern an der Luft, lösen sich nicht in kaltem Wasser, heifses Wasser löst das Kalisalz daraus auf und lässt oxalsaures Zinkoxyd zurück.

Zinnoxyd löst sich in Oxalsäure leicht.

Oxalsaures Zinnoxydul: $SnO.C_2O_3$. Wässerige Oxalsäure löst Zinn unter Gasentwickelung auf; die so erhaltene saure Lösung giebt beim Abdampfen eine hornartige, in Wasser wieder lösliche Mase, vielleicht ein saures Salz.

Wird eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinnoxydul zu einer kochenden Lösung von Oxalsäure gesetzt, bis Krystalle anfangen sich abzuscheiden, so bilden sich beim Erkalten glänzende Krystallnadeln, diese sind in kaltem Wasser unlöslich, durch kochendes Wasser werden sie theilweise zersetzt. — Das oxalsaure Zinnoxydul löst sich in heifsen Lösungen von salpetersaurem Ammoniak oder Salmiak. Es bildet mit den oxalsauren Alkalien lösliche Doppelsalze, diese entstehen sowohl bei Auflösung von oxalsaurem Zinnoxydul in neutralem oxalsauren Alkali, oder wenn Zinnoxydulhydrat mit Lösungen der sauren oxalsauren Alkalisalze digerirt wird. Diese Doppelsalze sind in kaltem Wasser löslich, die Lösungen werden nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich, trübe, wobei sich bald ein weifser gallertartiger, bald ein schwarzer Niederschlag abscheidet.

Das oxalsaure Zinnoxydul-Ammoniak bildet grofse, anscheinend dem rhombischen System angehörende Krystalle; beim Erhitzen schmilzt es und detonirt dann.

Das oxalsaure Zinnoxydul-Kali, $SnO.C_2O_3 + KO.C_2O_3 + HO$, ist mit dem Ammoniakdoppelsalz isomorph.

Das oxalsaure Zinnoxydul-Natron krystallisirt in wasserfreien Krystallen.

Oxalsaure Zirkonerde. Die gelösten Zirkonerdesalze werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Salze gefällt, es schlagen sich weifse Flocken nieder, welche nach dem Trocknen opalfarbig sind; sie sind weder in Wasser, noch in wässeriger Oxalsäure, auch nicht in der Siedhitze löslich.

Fe.

Oxalsäure, Bestimmung derselben und Trennung von andern Säuren. Die Oxalsäure ist in ihrem reinen Zustande leicht zu erkennen durch ihre physikalischen Eigenschaften, und dadurch, dass sie sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt verflüchtigt, während ein anderer Theil derselben in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt, ohne dass hierbei Kohle abgeschieden wird, wenn die Oxalsäure rein war. Die meisten oxalsauren Salze sind unlöslich in Wasser; nur die oxalsauren Alkalien lösen sich, sind jedoch schwerlöslich, besonders die sauren Salze; neben diesen Salzen sind noch die oxalsauren Verbindungen einiger schwächeren Basen, wie Chromoxyd, Eisenoxyd u. s. w., in Wasser löslich.

Die oxalsauren erdigen Alkalien sind in Wasser unlöslich, namentlich das Kalksalz; der oxalsaure Kalk löst sich auch nicht in wässeriger Oxalsäure, noch in Essigsäure; er löst sich in Salpetersäure oder Salzsäure aber nur in einem Ueberschuss dieser Säuren. Wegen dieser Unlöslichkeit des Kalksalzes fällt die freie Oxalsäure das Kalkwasser, wie auch Kalksalze, und selbst eine Lösung von schwefelsaurem Kalk wird durch die freie Säure noch gefällt; überschüssige Oxalsäure löst diesen Niederschlag nicht auf.

Die meisten schweren Metalloxydsalze, die Salze von Blei, Kupfer, Silber u. s. w. werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Alkalien

gefällt; die in Wasser unlöslichen oxalsauren Metalloxyde sind meistens kaum löslich in wässeriger Oxalsäure, sie lösen sich in überschüssigen Mineralsäuren, und oft auch in oxalsauren Alkalien, mit letzteren lösliche Doppelsalze bildend.

Die löslichen oxalsauren Salze von Chromoxyd, Eisenoxyd und einigen anderen Basen bilden mit den oxalsauren erdigen Alkalien, und so auch mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze; bei Gegenwart von Chromoxyd, Eisenoxyd und ähnlichen Basen wird Kalk durch oxalsaures Salz nicht vollständig gefällt, sowie auch die Oxalsäure aus diesen Verbindungen durch Kalksalz nicht vollständig gefällt wird.

Umgekehrt werden auch die genannten Oxyde bei Gegenwart von Oxalsäure durch Alkalien nicht vollständig gefällt. Wird die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, so erhält man auf Zusatz von überschüssigem kohlensauren Kali eine rothe Lösung, und erst nach längerem Stehen scheidet sich ein wenig Eisenoxydhydrat ab; beim Kochen fällt wohl das Eisenoxydhydrat schneller, aber auch nicht vollständig nieder.

Bei Zusatz von kohlensaurem Natron verhält sich die Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd ähnlich wie bei kohlensaurem Kali, nur trübt sich die Flüssigkeit etwas rascher, Ammoniak fällt dagegen das Eisenoxyd auch bei Gegenwart von Oxalsäure vollständig. Ein gelöstes Chromoxydsalz verhält sich auf Zusatz von Oxalsäure gegen Alkalien ähnlich wie das Eisenoxydsalz.

Lösungen von oxalsaurem Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Uranoxyd und Vanadinsäure werden namentlich unter Einfluss des Sonnenlichts leicht reducirt, wobei sich die Oxalsäure theilweise in Kohlensäure verwandelt, während sich ein oxalsaures Oxydulsalz bildet.

Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd und Chromsäure mit freier Oxalsäure zusammengebracht, oxydiren diese in ähnlicher Weise, wie die vorigen Oxyde, es bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Manganoxydul, Bleioxyd oder Chromoxyd. Bei überschüssigem Hyperoxyd und Zusatz von hinreichend Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure verwandelt. Auf neutrale oxalsaure Salze wirken die genannten Oxyde nicht zerlegend ein, bei Zusatz von hinreichend Säure wird jedoch die Oxalsäure wieder vollständig in Kohlensäure verwandelt.

Wird eine Lösung von Goldchlorid mit freier Oxalsäure versetzt, so scheidet sich namentlich beim Kochen der Flüssigkeit das Gold metallisch ab; ist überschüssige Oxalsäure vorhanden, so scheidet sich beim Kochen alles Gold ab; bei Ueberschuss von Goldchlorid wird alle Oxalsäure oxydirt. Oxalsaure Salze bewirken die Reduction des Goldchlorids erst bei Zusatz von freier Säure; bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure ist die Reduction ganz unvollständig, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist; Schwefelsäure und Phosphorsäure hindern die Abscheidung und vollständige Reduction des Goldes durchaus nicht.

Wird getrocknete Oxalsäure oder ein wasserfreies oxalsaures Salz mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, so erfolgt schon in der Kälte Zerlegung, die Oxalsäure zerfällt, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase sich zu gleichem Volumen entwickeln. Nimmt man Krystallwasser enthaltende Oxalsäure oder oxalsaure Salze, und übergiefst diese mit den 4- bis 6fachem Schwefelsäurehydrat, so erfolgt die Zerlegung erst bei mäfsigem Erwär-

men; mit verdünnter Schwefelsäure erst bei stärkerem Erhitzen; die Producte sind aber immer dieselben, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Beim Glühen werden alle oxalsauren Salze zersetzt; je nach der Stärke der Verwandtschaft der Base zu Kohlensäure und Sauerstoff bilden sich hierbei verschiedene Producte. Manche oxalsauren Salze, wie die Alkalisalze entwickeln nur Kohlenoxyd und es bleibt reines kohlensaures Salz zurück; andere Salze geben Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure, und es bleibt dann ein Gemenge von reinem und kohlensaurem Metalloxyd zurück, wie bei oxalsaurem Kalk und bei anderen Metalloxydsalzen; oder es entwickeln sich auch Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Volumen, und es bleibt reines Metalloxyd zurück. Der Rückstand bei den erwähnten Zersetzungen ist zuweilen statt weifs, etwas grau gefärbt, beim Lösen in Wasser oder in verdünnter Säure bleibt dann eine Spur Kohle zurück; sie rührt wohl hauptsächtlich von fremden der Oxalsäure beigemengten Substanzen her, zum Theil vielleicht von Reduction einer geringen Menge von Kohlenoxyd. Die oxalsauren Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen reine Kohlensäure und hinterlassen, wenn das Glühen beim Abschluss der Luft erfolgte, reines Metall.

Hiernach ist die Oxalsäure für sich wie in ihren Salzen leicht von anderen organischen Säuren zu unterscheiden; sie zeichnet sich dadurch aus, dass auch die freie Säure die Kalksalze und selbst eine Lösung von schwefelsaurem Kalk fällt, dass dieser Niederschlag weder in freier Oxalsäure noch in Essigsäure sich löst. Ausgezeichnet ist ferner die Reduction von Goldchlorid unter Bildung von Kohlensäure; dann die Reduction von Manganhyperoxyd und das Verhalten der Säure und ihrer Salze beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure; charakteristisch ist hier die Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne Abscheidung von Kohle, also ohne dass die Masse sich schwärzt.

Zur quantitativen Bestimmung von Oxalsäure wird die Säure entweder als oxalsaurer Kalk abgeschieden, oder sie wird zu Kohlensäure oxydirt, und aus deren Gewicht die Menge der Oxalsäure berechnet.

Soll die Oxalsäure im freien Zustande oder in einem Alkalisalz bestimmt werden, so geschieht dies durch Fällen der neutralen Lösung mittelst eines löslichen Kalksalzes, Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk. Ist die Lösung des oxalsauren Salzes sauer, so wird sie zuerst durch Zusatz von Ammoniak genau neutralisirt; ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, da dasselbe leicht Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich dann kohlensaurer Kalk mit dem oxalsauren niederschlagen könnte. Um die Quantität des Niederschlags zu ermitteln, ist es nicht wohl thunlich, das Gewicht desselben unmittelbar zu bestimmen; denn lufttrocken enthält der Niederschlag Wasser, es würde zu unsicher seyn, daraus die Menge des trockenen Salzes zu berechnen, es ist aber schwierig das Salz vollständig auszutrocknen; bei 100° bleibt noch Wasser zurück. Es ist daher am zweckmäfsigsten, den oxalsauren Kalk zuerst zu glühen zur Zerstörung der Oxalsäure, und dann den Rückstand, ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Kalk, mit kohlensaurem Ammoniak wiederholt zu behandeln, bis er vollständig in reinen kohlensauren Kalk verwandelt wurde, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass der Rückstand vollkommen mit Kohlensäure gesättigt, aber auch stark genug erhitzt ist, so dass er kein Wasser mehr enthält. Aus dem Gewicht des kohlensauren Kalks berechnet sich dann leicht das Gewicht der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes. Auch kann der oxalsaure

Kalk durch Uebergiefsen mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure mit 2 bis 3 Thln. Alkohol und vorsichtiges, zuletzt bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen in wasserfreien schwefelsauren Kalk verwandelt werden, aus dessen Gewicht sich dann die Menge der oxalsauren Verbindung berechnet.

Um in den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, können sie, wenn sie in Essigsäure löslich sind, in der essigsauren Lösung mit essigsaurem Kalk gefällt werden. Allen in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen kann die Säure durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron vollständig entzogen werden; die Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, und darauf mit essigsaurem Kalk gefällt; oder es kann die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, dann mit Ammoniak neutralisirt, und danach mit Chlorcalcium gefällt werden.

Die Bestimmung des Kalks durch Oxalsäure ist im Ganzen genauer, als umgekehrt die Bestimmung der Oxalsäure durch Kalk. Die Ursachen sind folgende. Beim Fällen der Oxalsäure mit überschüssigem Kalksalz fällt eine Verbindung nieder von oxalsaurem Kalk mit dem zugesetzten Kalksalz (z. B. mit Chlorcalcium, s. bei oxalsaurem Kalk unter »Oxalsaure Salze«); beim Auswaschen mit vielem Wasser wird freilich die Verbindung zersetzt und das dem oxalsauren Kalk beigemengte Kalksalz gelöst, doch bleibt gern eine geringe Menge desselben bei dem oxalsauren Kalk trotz vielen Auswaschens zurück. — Wurde der oxalsaure Kalk aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit niedergeschlagen, so bildet sich beim Auswaschen, wenn die Luft nicht sehr sorgfältig abgehalten wird, leicht kohlensaurer Kalk, der mit dem oxalsauren niederfällt, so dass also auch dadurch ein Ueberschuss erhalten werden kann.

Aus Auflösungen, welche Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Uranoxyd und ähnliche Metalloxyde enthalten, wird die Oxalsäure durch Kalksalze nicht vollständig gefällt, indem sich hier lösliche Doppelsalze bilden; um aus solchen Verbindungen die Oxalsäure zu fällen, muss man zuerst das Metalloxyd mittelst Ammoniak oder Kali abscheiden, und dann die Oxalsäure durch ein zugesetztes Kalksalz ausfällen, oder die Oxalsäure muss nach einer der folgenden Methoden bestimmt werden.

Die Oxalsäure wird, wie oben erwähnt, durch Kochen mit Goldchlorid zu Kohlensäure oxydirt, wobei sich metallisches Gold abscheidet. Zu dieser Bestimmungsmethode wird die Oxalsäure oder das lösliche oxalsaure Salz in einem Kolben mit gelöstem Goldchlorid, oder besser mit einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium übergossen, und die Flüssigkeit längere Zeit gekocht, worauf man sie noch einige Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, aber nicht im directen Sonnenlicht, weil dadurch auch schon ohne Oxalsäure etwas Gold reducirt werden könnte. Beim längeren Kochen ballt sich das Gold meistens zu kleinen Klumpen zusammen, die leicht aus der Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen werden können, worauf sie geglüht und gewogen werden. Das Filtrat wird gegen Staub geschützt, längere Zeit an einen warmen Ort gestellt, wobei sich kein Gold mehr abscheiden wird, wenn die Zersetzung der Oxalsäure vollständig war.

Ist das zu untersuchende oxalsaure Salz in Wasser unlöslich, so wird es in Salzsäure gelöst, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist; die Lösung wird mit hinreichend Wasser verdünnt und dann wie ange-

geben mit Goldchlorid-Natrium behandelt. Bei Gegenwart von Salzsäure, besonders wenn sie im Ueberschuss vorhanden oder nicht hinreichend verdünnt ist, wird die Reduction des Goldes oft unvollständig. Statt das oxalsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, ist es oft besser, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Oxalsäure daraus frei zu machen und dann die Flüssigkeit mit dem Goldsalz zu behandeln. Da 1 Aeq. Goldchlorid ($Au_2 Cl_3$) und 3 At. Oxalsäure ($3 C_2 O_3$) bei der Zersetzung 6 At. Kohlensäure ($6 CO_2$) und 2 At. Gold (2 Au) geben, so entspricht also 1 Aeq. Oxalsäure ($C_2 O_3$) = $^2/_3$ At. Au, oder 1 Gewichtstheil Gold entspricht 0,54915 Gewichtstheilen wasserfreier Oxalsäure, oder 0,68643 Oxalsäurehydrat oder 0,96101 krystallisirter Oxalsäure.

Da die Oxalsäure, gleichgültig ob frei oder an irgend eine Base gebunden, beim Behandeln mit überschüssigem Manganhyperoxyd in Berührung mit nicht zu verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure, vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird, so lässt sich hierauf ein weiteres Verfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung gründen. Es ist dies ganz dasselbe Verfahren, welches zur Untersuchung des Braunsteins von Thomson zuerst vorgeschlagen und von Will und Fresenius verbessert wurde (s. unter »Braunstein« im Supplem.); nur ist der Braunstein im Ueberschuss anzuwenden, und die Oxalsäure wird, wenn sie frei ist, zuerst mit Ammoniak genau neutralisirt; oxalsaure Salze werden unmittelbar zu dem Braunstein gebracht. Dass der Braunstein keine kohlensaure Salze enthalten darf, ist selbstverständlich.

2 Aeq. Kohlensäure entsprechen hier 1 Aeq. Oxalsäure.

Endlich kann die Oxalsäure auch durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach Art der organischen Elementaranalyse bestimmt werden. Wird ein oxalsaures Salz mit einer gewogenen Menge von geschmolzenem Boraxglas zusammengeschmolzen, so geht die Oxalsäure vollständig fort; da aber die meisten oxalsauren Salze auch Krystallwasser enthalten, welches oft erst weit über 100° fortgeht, so ist der Gewichtsverlust Säure + Wasser.

Die Oxalsäure ist zuweilen in Salzgemengen neben Kohlensäure und Phosphorsäure zu bestimmen.

Um bei Gegenwart von kohlensauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, muss die erstere durch verdünnte Säuren zuvor ausgetrieben werden.

Sind oxalsaure und phosphorsaure Salze mit einander gemengt, so kann die Lösung derselben in Wasser oder in verdünnten Säuren mit Manganhyperoxyd oder mit Goldchlorid-Natrium behandelt werden unter den Vorsichtsmaafsregeln, welche oben angegeben sind. Soll die Phosphorsäure auch quantitativ bestimmt werden, so ist es vortheihaft, das Verfahren mit Goldchlorid-Natrium anzuwenden; aus der rückständigen Lösung, welche keine Oxalsäure mehr enthält, wird dann das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt, und aus der sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt. *Fe.*

Oxalsalpetersäure s. unter Oxalsäure; Zersetzung durch Salpetersäure.

Oxaluranilid s. Anilide Suppl.

Oxalursäure. Ein Zersetzungsproduct der Harnsäure, 1838 von Liebig und Wöhler entdeckt.

Die Zusammensetzung der Oxalursäure ist $HO . C_6 H_3 N_2 O_7$.

Die Säure enthält die Elemente von Harnstoff ($C_2 O_2 N_2 H_4$) und 2 Aeq. Oxalsäurehydrat $2(HO . C_2 O_3)$ minus 2 Aeq. Wasser; oder sie lässt sich betrachten als eine Oxaminsäure ($HO . C_2 O_3 + NH_2 . C_2 O_2$), welche statt aus saurem oxalsauren Ammoniak, aus saurem oxalsauren Harnstoff entstanden ist, und daher statt NH_2 den Körper $C_2 O_2 N_2 H_3$ enthält, also eine harnstoffgepaarte Oxaminsäure: $HO . C_2 O_3 + (C_2 O_2 N_2 H_3) C_2 O_2$. Man könnte diese Säure, in welcher Harnstoff die Rolle des Ammoniaks übernimmt, als Uridsäure (von *Urea*, Harnstoff) bezeichnen, dann wäre diese Verbindung die Oxaluridsäure, entsprechend der Oxaminsäure.

Wird Harnsäure in sehr verdünnter warmer Salpetersäure gelöst, und sogleich nach der Abkühlung mit Ammoniak neutralisirt und wieder abgedampft, so krystallisirt beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung unreines oxalursaures Ammoniak in concentrisch gruppirten gelben Nadeln; durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle wird das Salz farblos erhalten. Am leichtesten lässt sich oxalursaures Salz aus der Parabansäure ($2HO . C_6 N_2 O_4$) erhalten; wird diese in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich die Parabansäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oxalursäure, und beim Erkalten erstarrt die nicht zu verdünnte Lösung zu einem Krystallbrei von oxalursaurem Ammoniak. Auch bei gewöhnlicher Temperatur schon geht das gelöste parabansaure Ammoniak, aber nur allmälig in oxalursaures Salz über. Wird kohlensaurer Kalk mit gelöster Parabansäure erhitzt, so bildet sich ebenfalls oxalursaures Salz.

Die Oxalursäure entsteht noch aus mehreren anderen Oxydationsproducten der Harnsäure, so wenn man eine Lösung von Murexan der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt, bis die anfangs purpurrothe Lösung entfärbt ist; oder wenn man Alloxantin in Berührung mit Ammoniak der Luft aussetzt.

Zur Darstellung der reinen freien Oxalursäure wird reines oxalursaures Ammoniak in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure versetzt und schnell erkaltet; sie scheidet sich als meistens lockeres Krystallpulver ab, welches durch Abwaschen mit Wasser gereinigt wird.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Mit Wasser längere Zeit gekocht, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff.

Die Oxalursäure neutralisirt die Basen vollständig, das Kalksalz der Säure ist in vielem Wasser löslich, auch das oxalursaure Silberoxyd löst sich in kochendem Wasser, ohne dabei verändert zu werden.

Oxalursaures Ammoniak: $NH_4 O . C_6 H_3 N_2 O_7$. Dieses Salz wird direct aus der Parabansäure durch Kochen mit Ammoniak und Wasser erhalten, oder durch Sättigen der Oxalursäure mit Ammoniak; es krystallisirt in weifse seidenglänzenden Nadeln; bei 120° verliert es nicht an Gewicht. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leichter als die freie Säure; in heifsem Wasser löst das Salz sich leicht.

Oxalursaurer Kalk. Aus einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium scheidet sich auf Zusatz von oxalursaurem Ammoniak neutraler oxalursaurer Kalk nach einiger Zeit in glänzenden durchsichtigen Krystallen ab, welche sich in Wasser schwierig lösen.

Werden verdünnte Lösungen von oxalursaurem Ammoniak und Chlor-

calcium mit überschüssigem Ammoniak gemengt, oder wird freie Oxalursäure mit Kalkwasser übersättigt, so bildet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag von basisch oxalursaurem Kalk, welcher sich schwierig, aber doch vollständig in Wasser, leicht jedoch in Essigsäure oder anderen Säuren löst.

Oxalursaures Silberoxyd: $AgO . C_6H_3N_2O_7$. Die löslichen neutralen oxalursauren Salze fällen neutrales salpetersaures Silberoxyd in dicken weifsen Flocken; der Niederschlag löst sich in heifsem Wasser ohne Veränderung, und beim Erkalten bilden sich lange feine, seideglänzende Nadeln von oxalursaurem Silberoxyd; diese enthalten kein Krystallwasser; beim Erhitzen hinterlassen sie, ohne zu verpuffen, reines metallisches Silber. *Fe.*

Oxalvinomethylid s. Oxalsaure Salze: Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd.

Oxalweinsäure syn. mit Aetheroxalsäure, s. saures oxalsaures Aethyloxyd.

Oxalyl. Wenn man den Körper C_2O_2 als Radical der Oxalsäure, sowie in manchen Zersetzungsproducten von Alkohol, Aether, Essigsäure durch Chlor vorhanden annehmen will, so kann man dieses Radical, nach Berzelius, als Oxalyl bezeichnen. Berzelius hielt es aber überhaupt nicht für wahrscheinlich, dass Radicale Sauerstoff enthalten. *Fe.*

Oxamelanil syn. mit Melanoximid s. Anilin Suppl.

Oxamethan oder Aetheroxamid (Bd. I, S. 123) i. e. Oxaminsaures Aethyloxyd s. bei: Oxaminsaure Salze.

Oxamethylan syn. mit Oxaminsaurem Methyloxyd s. den Art. unter Oxaminsaure Salze.

Oxamid. Oxalamid. Das Amid des neutralen oxalsauren Ammoniaks, 1830 von Dumas als Zerlegungsproduct dieses Salzes beim Erhitzen entdeckt; 1834 fand Liebig, dass das Product, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther entsteht und welches schon 1817 Bauhof bemerkt und für eine Verbindung von Oxaläther mit Ammoniak gehalten hatte, auch Oxamid sey.

Das Oxamid ist $NH_2 . C_2O_2$, d. i. oxalsaures Ammoniak minus 2 Aeq. Wasser, $NH_4O . C_2O_3 - 2HO$; es lässt sich auch als ein Cyanhydrat $C_2N . 2HO$ ansehen, für welche Zusammensetzung manche der Erscheinungen, welche die Zersetzung des Oxamids zeigt, sprechen; nach dieser Zusammensetzung würde es dann entstehen, indem das oxalsaure Ammoniak sich beim Erhitzen zerlegt in Cyan und Wasser:

$$NH_4O . C_2O_3 = C_2N + 4HO.$$

In *statu nascenti* sollten dann 2 Aeq. Wasser mit Cyan sich zu Oxamid vereinigen (Völckel). Analog müsste man dann alle Amide als die Wasserverbindung der Nitrile betrachten, Benzamid $NH_2 . C_{14}H_5O_2 . = C_{14}H_5N$ (Benzonitril) $+ 2HO$.

Das Oxamid bildet sich beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak, sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Aethyl- oder

Methyloxyd; es entsteht auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium neben Nitroprussidkalium (Playfair).

Zur Darstellung von Oxamid ist es am vortheilhaftesten, wässeriges Ammoniak mit reinem oder mit in Weingeist gelöstem Oxaläther zu mischen und längere Zeit in Berührung zu lassen, so lange sich noch Oxamid abscheidet. Oder man destillirt 1 Thl. Sauerkleesalz mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure und schüttelt das rohe Destillat mit starkem wässerigen Ammoniak; das sich abscheidende unreine Oxamid muss erst mit Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen werden.

Um aus oxalsaurem Ammoniak Oxamid darzustellen, wird das Salz in einer Retorte bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, im Retortenhals sammelt sich Oxamid und kohlensaures Ammoniak und es bildet sich Wasser, aufserdem entstehen unzweifelhaft als secundäre Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Cyan; man erhält hier nur wenig (4 bis 5 Proc.) Oxamid, weil die Temperatur, bei welcher es sich bildet, und diejenige, bei welcher es sich zersetzt, sehr nahe bei einander liegen. Vortheilhafter ist es, oxalsaures Ammoniak mit schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak gemengt zu destilliren; das Destillat enthält neben Oxamid auch kohlensaures Ammoniak, doch erhält man eine gröfsere Ausbeute ($^1/_{12}$ vom oxalsaurem Ammoniak).

Das Oxamid ist nach dem Auswaschen mit Wasser ein weifses, lockeres oder krystallinisches Pulver, es ist geruchlos und geschmacklos und reagirt neutral, es löst sich nur in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt es in undeutlich krystallinischen Blättchen; etwas leichter als in Wasser löst es sich in Alkohol oder Aether. Bei nicht zu hoher Temperatur in weiten offenen Röhren erhitzt, sublimirt es als ein weifses krystallinisches Pulver. Wird Oxamid mit Wasser gekocht und hierbei nach und nach Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so lange es noch entfärbt wird, so bildet sich eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Oxamid, $HgO + 2(C_2O_2 . NH_2)$ als ein weifses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver (Dessaignes)[1]. Die wässerige Lösung des Oxamids fällt nicht die Kalksalze.

Zersetzungen des Oxamids: 1) Durch Wärme. Wird das Oxamid in eine Retorte erhitzt, so schmilzt es unvollständig und zersetzt sich theilweise, wobei sich unter anderen Producten Cyan, Cyansäure und Ammoniak bilden. Wird das Oxamid luftdicht in ein Metallrohr eingeschlossen, und darin auf 310° erhitzt, so zersetzt es sich in Cyan, Kohlenoxyd und kohlensaures Ammoniak. Ein Gemenge von Oxamid und Sand in einer Röhre auf 300° erhitzt, giebt dieselben Producte. Wird der Dampf von Oxamid durch eine 2 Fufs lange glühende Glasröhre geleitet, so zerfällt es in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Cyanammonium und Harnstoff, welches letztere Product als ein öliges Destillat erscheint, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Hierbei scheidet sich keine Kohle ab:

$$\underbrace{4\,(C_2O_2NH_2)}_{\text{Oxamid.}} = 2\,CO + 2\,CO_2 + \underbrace{NH_4Cy}_{\text{Cyanammonium.}} + \underbrace{C_2N_2H_4O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

2) Durch Salpetersäure. Wird 1 Thl. Oxamid mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht gekocht, so zerfällt es, und ent-

[1]) Annal. de Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 233.

wickelt sich ein Gasgemenge, welches zu $^1/_4$ aus Stickstoff, $^1/_4$ aus Stickoxydul und zu $^1/_2$ aus Kohlensäure besteht. — Ganz concentrirte Salpetersäure zerlegt das Oxamid beim Kochen in Kohlensäure und Ammoniak.

3) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze auf Oxamid ein, es bildet sich dann schwefelsaures Ammoniak, während Kohlensäure und Kohlenoxyd sich zu gleichen Maafsen gasförmig entwickeln.

4) Durch Chlor. Wird Chlorwasser längere Zeit mit Oxamid in Berührung gelassen, so verschwindet letzteres vollständig, es bildet sich Salzsäure und Oxalsäure, vielleicht auch Chlorstickstoff, der sich aber weiter zersetzt, ohne dass Salmiak entsteht.

5) Durch verdünnte Säuren. Beim Kochen von Oxamid mit verdünnten wässerigen Säuren entsteht aus dem Oxamid, unter Aufnahme von Wasser, Oxalsäure und ein Ammoniaksalz.

6) Durch Kalium. Wird Kalium mit Oxamid gelinde erwärmt, so bildet sich unter Feuererscheinung Cyankalium.

7) Durch Alkalien. Wässerige Alkalien zersetzen schon bei gelinder Wärme, schneller beim Kochen das Oxamid, es entwickelt sich Ammoniak, indem zugleich oxalsaures Alkali sich bildet.

Selbst wässeriges Ammoniak löst schon bei mittlerer Temperatur allmälig das Oxamid auf unter Bildung von oxalsaurem Ammoniak. Wird daher zu einer heifsen Lösung von Oxamid in Wasser, die für sich das salpetersaure oder essigsaure Bleioxyd nicht fällt, etwas Ammoniak gesetzt, so schlägt sich jetzt auf Zusatz von Bleisalz basisches oxalsaures Bleioxyd nieder.

8) Durch Wasser. Das Oxamid wird durch längere Berührung mit kaltem Wasser und selbst beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt; wird Oxamid aber mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 224° erhitzt, so bildet sich unter Aufnahme von Wasser oxalsaures Ammoniak. *Fe.*

Oxaminsäure. Oxalsaures Oxamid. Oxamidoxalsäure. Zersetzungsproduct des sauren oxalsauren Ammoniaks, 1842 von Balard entdeckt. Die Oxaminsäure ist $HO . C_4H_2NO_5$; sie enthält die Elemente des sauren oxalsauren Ammoniaks minus 2 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{HO . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3}_{\text{saures oxalsaures Ammoniak}} - 2HO = \underbrace{HO . C_4H_2NO_5}_{\text{Oxaminsäure.}}$$

Die Säure lässt sich auch als eine gepaarte Säure des Oxamids, als Oxamid-Oxalsäure ansehen, und dann ist ihre rationelle Zusammensetzung: $HO.C_2O_3$; $(NH_2C_2O_2)$ oder $HO\left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3. \end{matrix}\right.$

Die Oxaminsäure bildet sich bei der trockenen Destillation von saurem oxalsauren Ammoniak und bei Einwirkung von Ammoniak auf überschüssigen Oxaläther.

Um Oxaminsäure darzustellen, wird getrocknetes saures oxalsaures Ammoniak in einer tubulirten Retorte oder in einem anderen passenden Gefäfs im Oelbade bis auf 220° bis 230° erhitzt, wobei man es im Anfang von Zeit zu Zeit umrührt, bis die ganze Masse geschmolzen ist. Sie wird dann bei der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie anfängt sich gelb zu färben und das Aufblähen aufhört. Da die Oxaminsäure sich

auch leicht weiter zerlegt, so zerfällt das saure Ammoniaksalz nicht einfach in die neue Säure und Wasser, sondern es bilden sich zugleich noch andere Zersetzungsproducte; Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Ameisensäure entwickeln sich im Anfang, und wenn deren Bildung aufhört, wenn das Aufbläben nachlässt und sich ammoniakalische Producte, kohlensaures Ammoniak und Cyanammoninm bilden, muss mit dem Erhitzen aufgehört werden. Der Rückstand enthält jetzt am meisten Oxaminsäure, aufserdem oxalsaures Ammoniak und einen gelben Körper.

Der Rückstand der Destillation wird in der hinreichenden Menge kalten Wassers gelöst, dabei bleibt der gelbe Körper zurück; beim Verdampfen des Filtrats im luftleeren Raume über Schwefelsäure setzt sich die Oxaminsäure pulverförmig ab. Um aus der Mutterlange, welche Oxaminsäure und Oxalsäure enthält, die erstere abzuscheiden, wird die Lösung mit Ammoniak gesättigt, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser abgewaschen, darauf in kochendem Wasser gelöst, wobei sich der oxaminsaure Baryt löst; ist die Lösung gelb, so wird sie durch Kohle entfärbt; beim Erkalten krystallisirt dann farbloser oxaminsaurer Baryt, der in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt wird, um die reine Oxaminsäure zu erhalten.

Um die rohe Oxaminsäure, wie sie in dem Destillationsrückstand enthalten ist, zu reinigen, kann sie auch mit Zusatz von Ammoniak gelöst werden; die Lösung mit Blutkohle entfärbt, lässt auf Zusatz von Schwefelsäure die Oxaminsäure pulverig fallen.

Die Oxaminsäure ist ein weifses, zuweilen krystallinisches, sauer schmeckendes Pulver, sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, indem sich wieder saures oxalsaures Ammoniak bildet. In Alkohol ist sie löslich, beim Verdunsten bleibt die Säure als grobkörniges Pulver zurück. Sie ist nicht flüchtig, und verwandelt sich über 230° in kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, indem ein rother oder rothgelber, bitter schmeckender, in Wasser unlöslicher Körper zurückbleibt.

Beim Kochen oder beim Verdunsten der wässerigen Lösung in der Hitze nimmt die Oxaminsäure Wasser auf; noch leichter bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren. *Fe.*

Oxaminsaure Salze. Die oxaminsauren Salze sind wenig bekannt; sie sind zum Theil schwer löslich in Wasser, ihre wässerige Lösung wird beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den oxalsauren Salzen durch die Löslichkeit des Kalk- und Barytsalzes, die löslichen oxaminsauren Alkalien fällen daher nur die concentrirten, nicht die verdünnten Lösungen der Kalk- und Barytsalze.

Oxaminsaures Aethyloxyd. Oxamethan von Dumas. Aetheroxamid von Mitscherlich. Oxaminäther. Oxamid-Oxalsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, C_2O_3 ; NH_2 C_2O_2$. Diese von Dumas entdeckte Verbindung ist zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäureaether erhalten; durch Einwirkung von Oxaminsäure auf Alkohol ist sie noch nicht dargestellt. Das Oxamethan lässt sich auch ansehen als eine Verbindung von oxalsaurem Aethyloxyd mit Oxamid (die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung s. Bd. I, S. 123).

Chloroxamethan s. Oxalsaures Aethyloxyd, Zersetzung durch Chlor und Ammoniak.

Oxaminsaures Ammoniak: $NH_4O . C_2O_3$; $NH_2 C_2O_2$. Das Salz wird erhalten, indem das Barytsalz mit der Lösung einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak gekocht wird; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln.

Oxaminsaures Amyloxyd. Oxamylan. Oxamid-Oxalsaurer Amyläther. Amylätheroxamid: $C_{10}H_{11}O . C_2O_3$; $NH_2 C_2O_2$. Dieser Aether ist 1844 von Balard entdeckt; er wird erhalten, wenn oxalsaures Amyloxyd für sich oder in weingeistiger Lösung mit Ammoniakgas behandelt wird; er scheidet sich in unregelmäfsigen Krystallkrusten ab. Das Oxamylan ist löslich in Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung wieder heraus; in Wasser ist es nicht löslich, wird aber durch Kochen damit zersetzt und zerfällt in Fuselöl und Oxaminsäure; in derselben Weise wirken wässerige Alkalien zerlegend darauf ein.

Oxaminsaurer Baryt: $BaO . C_2O_3$; $NH_2 C_2O_2 + 3 HO$. Das Salz entsteht beim Fällen einer Lösung des oxaminsauren Ammoniaks mit einem Barytsalz, aber nur aus concentrirten Lösungen. Der aus solchen Lösungen erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz verliert erst bei 150° alles Krystallwasser.

Oxaminsaurer Kalk. Das Kalksalz verhält sich ganz ähnlich wie das Barytsalz, es wird nur aus concentrirter Lösung gefällt, lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und kann dadurch von beigemengtem oxalsauren Salz getrennt werden.

Oxaminsaures Methyloxyd. Oxamethylan. Oxal-Formamester (Gmelin). Oxamid-Oxalsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_2O_3$; $NH_2 C_2O_2$. Diese Verbindung ist von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Sie entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Methyloxyd in der Wärme; dieses wird in einem Strom von Ammoniakgas bis zum Schmelzen erwärmt, so lange es noch Ammoniak absorbirt. Danach wird die Masse in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, beim Erkalten krystallisirt das Oxamethylan in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen; die Verbindung ist, nach de la Provostaye, isomorph mit dem oxaminsaurem Aethyloxyd. Sie löst sich leicht und ohne Zersetzung in Alkohol; beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt; wird die Flüssigkeit beim Kochen durch erneuten Zusatz von Ammoniak neutral erhalten, so krystallisirt beim Erkalten oxaminsaures Ammoniak. Hiernach ist die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung nicht zweifelhaft, früher sah man sie, wie die analogen Verbindungen des Aethyls und Amyls, für Verbindungen an von oxalsaurem Methyloxyd mit Oxamid.

Oxaminsaures Silberoxyd: $AgO . C_2O_3$; $NH_2 C_2O_2$. Das Silberoxydsalz fällt nieder beim Vermischen von gelöstem oxaminsauren Ammoniak oder Baryt mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd; es bildet zuerst ein durchsichtiges gallertartiges Magma, welches bald undurchsichtig wird; es löst sich beim Erhitzen in der Mutterlauge und krystallisirt beim Erkalten in weifsen seideglänzenden Nadeln. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, wie beim Erwärmen auf 150°, wobei kein Wasser gebildet wird.

Fe.

Oxamylan syn. mit Oxaminsaurem Amyloxyd, s. Oxaminsaure Salze.

Oxanilamid
Oxanilid
Oxanilid-Oxamid } s. Anilide Suppl.

Oxanilinsäure s. Anilidsäuren Suppl.

Oxatyl nennt Löwig das von ihm angenommene Radical der Oxalsäure, C_2; Oxatylsäure C_2, O_3 ist die Oxalsäure. *Fe.*

Oximid syn. mit Cyanmelid (s. d. Art. Bd. II, S. 382), so genannt, weil man darin das Radical der Oxalsäure (C_2O_2) annehmen kann als verbunden mit Imid (NH). *Fe.*

Oxurinsäure oder weifse Purpursäure nennt Vauquelin ein Product, welches er durch Behandeln von Harnsäure mit Salpetersäure erhielt, indem die saure Lösung mit Kalkmilch versetzt ward; diese Säure ist jedenfalls ein unreines Product, zum Theil Alloxan und Alloxansäure (L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie, 1829 II. 2, S. 856). *Fe.*

Oxyacanthin[1]). Dieser Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist, findet sich, nach Polex, nebst Berberin in der Berberitzenwurzel. Man erhält ihn daraus auf folgende Art: Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Man trennt die rückständige Flüssigkeit von einem Weichharz, welches sich ausgeschieden, durch ein feuchtes wollenes Tuch und dampft ab, bis sich beim Erkalten Berberinkrystalle zeigen. Wenn bei wiederholtem Abdampfen aus der Mutterlauge kein Berberin mehr gewonnen wird, so verdünnt man dieselbe mit der vierfachen Menge Wasser und fällt mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nur schwach gelblich abläuft, und darauf in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die Lösung entfärbt man mit Thierkohle, filtrirt und fällt abermals mit kohlensaurem Natron. Der mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in kaltem Alkohol aufgelöst. Die filtrirte Lösung dampft man entweder zur Trockne ab, oder man schlägt daraus das Oxyacanthin mit Wasser nieder.

Das Oxyacanthin ist im reinsten Zustande ein weifses, gewöhnlich ein gelbliches Pulver. Krystallisirt erhält man es durch freiwilliges Verdunsten einer alkoholischen Lösung desselben, die mit soviel Wasser verdünnt ist, dass sie noch klar bleibt. Das Oxyacanthin schmeckt bitter, zugleich beifsend, an der Luft und im Lichte bräunt es sich. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt erst Wasser, dann brenzliche Dämpfe und Ammoniak, und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennnliche voluminöse Kohle. An der Lichtflamme entzündet es sich, schmilzt wie Oel und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heifses Wasser nimmt mehr davon auf, besonders wenn es frisch gefällt ist. Von schwachem und starkem Alkohol, von Aether, fetten und ätherischen Oelen wird das Oxyacanthin aufgelöst. Die Auflösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit verdünnter Schwefel-

[1]) Archiv der Pharm. VI, S. 265.

säure und Salzsäure giebt das Oxyacanthin büschelförmig krystallisirte Salze. Das salpetersaure Salz bildet warzenförmige Anhäufungen. Die Salze mit vegetabilischen Säuren sind schwieriger krystallisirbar, alle schmecken bitter. Die neutrale Lösung des essigsauren Salzes wird von Gallustinctur, salpetersaurem Silber, Sublimat, Brechweinstein und Zinnchlorür weifs, von Jod braunroth, von Goldchlorid und Pikrinsalpetersäure gelblich gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorid, neutrales und basisch essigsaures Blei, Kupfersalze und Leimlösung sind ohne Wirkung, schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine gelbe Färbung ohne Niederschlag. Von concentrirten Mineralsäuren scheint das Oxyacanthin zersetzt zu werden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Lösung, Salpetersäure macht es harzig und löst es darauf mit orangegelber Färbung auf, die beim Erhitzen in Purpurroth übergeht. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und ein dem Berberin ähnlicher Körper, welcher sich auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken abscheidet.

Wittstein hat das Oxyacanthin auch in der Rinde einer amerikanischen Berberitze gefunden. *Wp.*

Oxychlorcarbonäther i. e. Chlorkohlensäureäther.

Oxychloride oder basische Chlormetalle heifsen die Verbindungen von Chloriden mit den basischen Oxyden derselben Metalle. Sie können auf verschiedene Art gebildet werden: durch theilweise Zersetzung eines Metallchlorids mittelst eines Alkalis, z. B. bei der Fällung von Quecksilberchlorid mit einer unzureichenden Menge Kalkwasser, bei der Einwirkung von Wasser auf Metallchloride (Fällung von Chlorantimon mit Wasser), durch theilweise Zersetzung von Chloriden durch Sauerstoff und umgekehrt von Oxyden durch Chlor bei höherer Temperatur. Vergl. den Art. Acichloride, Supplement S. 24. *Wp.*

Oxychlorinsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxychlorkohlensäure s. Chlorkohlensäure.

Oxychlornaphtalise }
Oxychlornaphtalose } s. Napthalin.

Oxychlorsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxyd, Oxydul s. Oxyde.

Oxydation nennt man den Process der chemischen Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff. Ein mit Sauerstoff verbundener Körper heifst oxydirt, und die verschiedenen Grade der Oxydation eines und desselben Körpers heifsen Oxydationsstufen, wovon jede einzelne dann noch ihre besondere Benennung erhält. (Vergl. d. Art. Oxyde.) In Bezug auf das veränderte kalkartige Ansehen, welches viele Metalle durch die Oxydation erhalten, nannte man dieselbe früher Verkalkung (*Calcinatio*). Ist die Oxydation mit Feuererscheinung, d. h. mit Licht und Wärmeentwickelung verbunden und zeigt sich bei Bildung gasförmiger Oxydationsproducte eine Flamme, so nennt man den Process Verbrennung (*Combustio*). Geht endlich die Oxydation mit einer gewissen Energie und mit einem mehr oder minder starken Geräusche vor sich, so heifst sie Verpuffung (*Detonatio*).

Man hat im Allgemeinen zwei Wege, um die Oxydation der Körper zu bewerkstelligen, entweder nämlich bringt man sie mit freiem Sauerstoffgas in Berührung, welches rein oder, wie in der atmosphärischen Luft, mit anderen Gasen gemengt ist, oder man sucht den an andere Körper gebundenen Sauerstoff auf die zu oxydirenden überzutragen. Das Besondere des Processes in Bezug auf die Wahl des einen oder anderen Weges und der dabei auftretenden Erscheinungen gehört zur Geschichte jedes einzelnen Körpers und kann hier nicht näher erörtert werden.

Zu den am häufigsten angewandten Oxydationsmitteln, die durch ihren gebundenen Sauerstoff wirken, gehört das Wasser, gewisse Metalloxyde, als Kupferoxyd, Bleioxyd, mehrere Sauerstoffsäuren, darunter vorzugsweise die Salpetersäure und verschiedene Salze, als salpetersaures Kali, salpetersaures Natron, chlorsaures Kali, chromsaures Bleioxyd, unterchlorigsaurer Kalk. Auch Chlor wird öfters zu Oxydationen benutzt. Es wirkt indirect, insofern es nämlich eine Sauerstoffverbindung zersetzt, deren Sauerstoff dann sich mit dem zu oxydirenden Körper vereinigt.

Die Imponderabilien: Wärme, Elektricität und Licht üben, wie auf viele chemische Processe, so auch auf die Oxydation einen bedeutenden Einfluss, namentlich die Wärme, insofern nämlich ohne Erhöhung der Temperatur eine Oxydation häufig entweder gar nicht eintritt, oder doch nur langsam fortschreitet. Die Wirksamkeit der Elektricität offenbart sich besonders durch Beschleunigung des Processes, wenn Körper von entgegengesetztem elektrischen Werthe einander berühren. Das Licht äufsert seinen Einfluss in selteneren Fällen. Für die Oxydation der Körper ist ferner ihr Aggregatzustand von Wichtigkeit. Starre Körper oxydiren sich um so rascher, je feiner sie zertheilt sind, gasförmige, wenn sie durch Druck comprimirt werden. *Wp.*

Oxyde heifsen in der weitesten Bedeutung des Wortes alle Verbindungen des Sauerstoffs, gleich viel ob sie sauer, basisch oder indifferent sind, und ohne Berücksichtigung der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs. Schwefelsäure, Bleiglätte, Braunstein und Wasser gehören demnach sämmtlich zu den Oxyden.

Die sauren Oxyde nennt man im Besondern Säuren. Sie werden gröfstentheils durch Verbindung des Sauerstoffs mit den nichtmetallischen Körpern gebildet, wiewohl auch die höchsten Oxydationsstufen einiger Metalle zu den Säuren gezählt werden müssen. (Vergl. den Art. Säuren.)

Die nicht sauren Oxyde, welche durch Verbindung von Sauerstoff mit den Metallen entstehen, zerfallen in zwei Classen, nämlich in basische und indifferente Oxyde.

Viele Metalle haben mehr als ein basisches Oxyd. In diesem Falle pflegt die höhere Oxydationsstufe speciell Oxyd, die niedrigere Oxydul genannt zu werden (s. Nomenclatur), ohne dass jedoch damit eine gleiche atomistische Zusammensetzung der gleichnamigen Oxydationsstufen der verschiedenen Metalle angedeutet wird. Während nämlich Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd u. a. durch die allgemeine Formel RO ausgedrückt werden, schreibt man Eisenoxyd, Aluminiumoxyd u. a. R_2O_3. Wenn ferner die Formel für Eisen- und Manganoxydul =

FeO und MnO ist, ist sie für Quecksilber- und Kupferoxydul = Hg_2O und Cu_2O u. s. w.

Für gewisse basische Oxyde kommen ferner die Benennungen Sesquioxyd und Sesquioxydul vor. Mit jenem bezeichnet man im Allgemeinen eine Oxydationsstufe, welche auf 1 At. Radical $1^1/_2$ At. Sauerstoff, d. h. die Hälfte mehr als das entsprechende Oxydul desselben Metalls oder auf 2 At. Radical 3 At. Sauerstoff enthält; z. B. das Eisenoxyd, dessen Formel = Fe_2O_3, während die des Oxyduls = FeO. Bei einigen Metallen jedoch, die mehr als zwei salzfähige Basen haben, bedient sich Berzelius des Namens Sesquioxyd auch für eine Oxydationsstufe, welche halbmal mehr Sauerstoff als das Oxyd enthält, z. B. Iridiumoxyd = IrO_2, Iridiumsesquioxyd = IrO_3. In demselben Sinne hat man den Ausdruck Sesquioxydul zu verstehen, nämlich Iridiumoxydul = IrO, Iridiumsesquioxydul = Ir_2O_3.

Die indifferenten Metalloxyde zerfallen wiederum in zwei Classen, nämlich in Suboxyde und Super- oder Hyperoxyde.

Jene bilden immer die niedrigste Oxydationsstufe eines Metalls. Ihr Charakter besteht darin, dass sie, um Basen zu seyn, nicht hinreichend Sauerstoff enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren nehmen sie daher entweder noch Sauerstoff auf, oder sie erleiden eine Zersetzung in der Art, dass sich der Sauerstoff des einen Theils auf den anderen überträgt, und Metall frei wird.

Die Superoxyde hingegen enthalten, um Basen zu seyn, zu viel Sauerstoff, und entwickeln daher bei Einwirkung von Säuren einen Theil desselben. Hinsichtlich der absoluten Zahl der Sauerstoffäquivalente gilt für die Suboxyde und Superoxyde dasselbe, was von den Oxyden und Oxydulen gesagt ist.

Diejenigen Oxydationsstufen der Metalle, welche mit ihrem Sauerstoffgehalt über die Superoxyde hinausgehen, gehören zu den Säuren.

Es kommt nicht selten vor, dass sich zwei Oxydationsstufen desselben Metalls mit einander verbinden, z. B. Eisenoxyd mit Eisenoxydul, Bleisuperoxyd mit Bleioxyd (Mennige). Solche Verbindungen, welche theils künstlich dargestellt werden, theils fertig in der Natur vorkommen, könnte man salzartige Oxyde nennen, da in denselben das eine Oxyd die Säure, das andere die Basis repräsentirt, und darnach würde sich denn auch die Schreibart der Formel für solche Verbindungen richten; für die erwähnte Eisenverbindung würde also nicht Fe_3O_4, sondern $FeO \,.\, Fe_2O_3$ die rationelle Formel seyn.

Ferner haben einige Metalloxyde insofern einen unbestimmten Charakter, als sie zuweilen die Rollen der Basen, zuweilen die der Säuren spielen, je nachdem sie mit starken Säuren oder Basen in Wechselwirkung gebracht werden. Hierher gehört u. a. das Zinnoxyd und die Thonerde oder das Aluminiumoxyd. Solche Oxyde heifsen daher unbestimmte Oxyde.

Hinsichtlich der Zahl der Oxydationsstufen zeigt sich eine grofse Verschiedenheit bei den einzelnen Metallen. Bei einigen kommen nämlich alle, oder doch die meisten Grade der Oxydation vor, welche in aufsteigender Linie Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Superoxyd und Säure genannt werden, nebst den Zwischenstufen Sesquioxydul und Sesquioxyd, von anderen dagegen sind nur wenige Verbindungsstufen mit Sauerstoff bekannt. Es kann dies hier nicht näher erörtert werden, indem es zur Beschreibung jedes einzelnen Metalls gehört.

Es ist schon oben erwähnt, dass aus der Verbindung der Nichtmetalle mit Sauerstoff hauptsächlich Säuren entstehen. Indess bilden einige Metalloide mit Sauerstoff auch indifferente Oxyde. Im Fall deren nur eines vorhanden ist, nennt man es einfach Oxyd, z. B. Kohlenoxyd, Phosphoroxyd; sind aber mehrere da, so heifst dasjenige mit dem Mehrgehalt an Sauerstoff Oxyd, die niedrigere Stufe aber Oxydul, z. B. Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul. Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen, wovon die niedrigere, das Wasser, wie die oben erwähnten unbestimmten Oxyde je nach den Umständen bald Basis, bald Säure ist. Die höhere heifst Wasserstoffsuperoxyd, da sie immer zu Wasser reducirt wird, wenn sie mit solchen Körpern in Wechselwirkung tritt, die das letztere zur Ausübung der einen oder anderen Function, als Säure oder als Basis, veranlassen. *Wp.*

Oxydoid, von Oxyd und εἴδω, gleich seyn, ist eine wenig gebräuchliche Benennung des Wassers. *Wp.*

Oxygen i. e. Sauerstoff.

Oxygenoide nennt Duflos unter den Metalloiden diejenigen, welche mit dem Sauerstoff in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit haben, nämlich Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel und Selen. Den übrigen Nichtmetallen lässt er den Namen Metalloide. *Wp.*

Oxyjodinsäure i. e. Jodsäure oder Ueberjodsäure.

Oxykrensäure s. Humus.

Oxylisation [1]). Der Umstand, dass manche Oxyde, wie Salpeteräure, salpetrige Säure u. a. m., einen Theil ihres Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur auch auf solche Körper übertragen, die durch gewöhnliches freies Sauerstoffgas wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur verändert werden, veranlasste Schönbein zu der Annahme, dass der gebundene Sauerstoff, welcher leicht andere Körper oxydirt, hier im activen oder erregten Zustande vorhanden sey. Der gewöhnliche Sauerstoff soll hier durch die »Vergesellschaftung« mit gewissen Materien chemisch erregt worden seyn, und dadurch die Geneigtheit und Fähigkeit erhalten haben, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf andere Körper zu übertragen und diese zu oxydiren. Diese Geneigtheit und Fähigkeit des gebundenen Sauerstoffs, in gleicher Weise wie Ozon, andere Körper leicht zu oxydiren, nennt Schönbein Oxylisation. Er sagt, der Sauerstoff sey hier durch die Vergesellschaftung z. B. mit Stickoxyd »oxylisirt«. Der oxylisirte Sauerstoff ist also eigentlich das, was Schönbein früher als gebundenes Ozon bezeichnet hat, und er giebt dem oxylisirten Sauerstoff auch das Zeichen $\overset{\circ}{O}$ wie dem Ozon; er bezeichnet danach Salpetersäurehydrat ($HO.NO_5$) als $NO_4 + HO\overset{\circ}{O}$; Schwefelsäurehydrat ($HO.SO_3$) als $SO_2.HO\overset{\circ}{O}$; Bleioxydhydrat ($PbO_2$) als $PbO\overset{\circ}{O}$; nach ihm ist auch Chlor (und analog Brom und Jod) ein zusammengesetzter Körper, oxylisirtes Muriumoxyd

[1]) Annal. der Physik u. Chemie von Poggend. LXXI, S. 520.

$MO\overset{\circ}{O}$, ein Körper, welcher durch seinen oxylisirten Sauerstoff unmittelbar oxydirend wirkt. *Fe.*

Oxylizarinsäure s. Krapp Bd. IV, S. 598.

Oxylise nennt Schönbein die Umänderung des bei gewöhnlicher Temperatur unthätigen Sauerstoffs in chemisch-erregten durch »Vergesellschaftung« mit anderen Materien. *Fe.*

Oxymorphin nennt Sertürner [1]) ein dem Chinoidin analoges Präparat aus dem Opium, zu dessen Bereitung er folgende Vorschrift giebt: man erschöpft Opium durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Wasser, fällt hierauf die heifse Flüssigkeit mit Ammoniak und lässt erkalten. Aus der vom Niederschlage abgegossenen und bis zu dünner Extractdicke concentrirten Lauge lässt man noch alles Krystallisirbare ausscheiden, giefst ab und mischt die Flüssigkeit mit Alkohol. Von der erhaltenen Solution destillirt man den Alkohol ab und dickt den Rückstand zum Extract ein. — Schwerlich besitzt dies Präparat bedeutende arzneiliche Wirkung. *Wp.*

Oxypeucedanin s. Peucedanin.

Oxyphensäure syn. mit Pyromoringerbsäure s. Moringerbsäure.

Oxyphorphyrinsäure, eine Nitrosäure welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon (s. d. Art. Bd. II, S. 1082) entsteht. *Fe.*

Oxypikrinsäure (Erdmann)[2]), Styphninsäure (Böttger und Will[3]). Eine Nitrosäure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene harzige Substanzen entsteht, sie ist von Böttger und Will 1846 und gleichzeitig von Erdmann rein dargestellt und untersucht; schon 1808 hatte Chevreul sie erhalten, und als künstliches Bitter oder künstlicher Gerbstoff aus Fernambukextract bezeichnet, indem er ihre Beziehung zum Welterschen Bitter (Pikrinsäure) erkannte. Will und Böttger nannten die Säure Styphninsäure (von στύφνος, adstringirend), ihres zusammenziehenden herben Geschmackes wegen, da die verwandte Pikrinsäure (von πικρός, bitter), ihren Namen wegen ihres bitteren Geschmacks erhielt. Erdmann nannte die Säure Oxypikrinsäure, weil sie sich als das höhere Glied derjenigen Reihe, welcher die Pikrinsäure angehört, betrachten lässt, worauf schon Böttger und Will hingewiesen hatten.

Die Oxypikrinsäure ist eine zweibasische Säure, das Hydrat derselben enthält nach Böttger und Will nur 1 Aeq. Hydratwasser, nach Erdmann 2 Aeq., die durch die Basen eliminirt werden; die empirische Zusammensetzung des Hydrats ist $C_{12}H_3N_3O_{16}$; die rationelle Formel, die Säure als eine Trinitrosäure betrachtet, ist daher: $2HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ (Erdmann) oder $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ (Böttger

[1]) Annal. der Pharm. S. 222 ff.
[2]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XXXVII, S. 385.
[3]) Annal. der Chemie. Bd. LVIII, S. 275.

und Will). Für die erste Formel spricht überhaupt, dass wenn die Säure zwei-basisch ist, sie auch 2 Aeq. Hydratwasser enthalten sollte, besonders aber kommt auch in Betracht, dass das neutrale Ammoniaksalz, wenn man die wasserfreie Säure zu $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ annimmt, dann nur 1 Aeq. Ammoniumoxyd (NH_4O) und 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) enthielte; für die Formel von Böttger und Will spricht aber der Umstand, dass die Salze, wenn sie bei 100° getrocknet sind, immer noch $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ enthalten; dass man also diese Salze als wasserhaltig ansehen müsste, wenn man die erste Formel annimmt.

Die Oxypikrinsäure bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure theils auf verschiedene Schleim- oder Gummiharze, wie Ammoniak, Galbanum, Sagapenum, Stinkasand, sowie auf Fernambukextract, Sandelholz- und Gelbholzextract (Böttger und Will); sie entsteht bei längerer Behandlung von Euxanthon oder Euxanthinsäure (s. den Art. Bd. II, S. 1083) mit Salpetersäure (Erdmann), oder bei Zersetzung des Peucedanins durch Salpetersäure (Bothe).

Zur Darstellung von Oxypikrinsäure ist das Fernambukholzextract, wie es im Handel vorkommt, vortheilhaft anzuwenden, da es ungefähr 18,5 Proc. Oxypikrinsäure giebt. Ein Theil dieses Extracts wird in einer geräumigen Schaale in 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,37 specf. Gewicht eingetragen und darin auf 40° erwärmt, die Schaale wird dann vom Feuer genommen, es tritt alsbald eine sehr stürmische Reaction ein; sobald diese vorbei ist, wird die dunkelrothbraune Flüssigkeit von Neuem erwärmt, und damit unter bisweiligem Zusatz von Salpetersäure fortgefahren, bis bei weiterem Abdampfen auf Zusatz von Wasser die Oxypikrinsäure als ein weifsliches, sandiges Pulver niederfällt. Beim Erkalten scheidet sich dann unreine Säure krystallinisch aus; die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird von neuem mit Salpetersäure oxydirt, so lange sich noch Oxypikrinsäure bildet. Die so erhaltene unreine Säure wird weiter gereinigt durch Umwandlung in Kalisalz und Zersetzung des reinen oxypikrinsauren Kalis mittelst Säure, wie weiter unten angegeben wird.

Von den Gummiharzen ist das *Asa foetida*, Stinkasand, weil es am wenigsten kostspielig ist, am zweckmäfsigsten zur Gewinnung der Säure. Ein Thl. wallnussgrofser Stücke von *Asa foetida* wird in einer geräumigen Schaale mit 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht auf 70° bis 75° erwärmt, und diese darauf sogleich vom Feuer entfernt. Es tritt alsbald ein heftiges Aufschäumen ein, das Harz erweicht, und vertheilt sich, theils löst es sich auch in der Flüssigkeit, wobei sich zugleich ein dünner orangegelber Schaum bildet, der bald so zunimmt, dass er leicht übersteigt, wenn dies nicht durch fortwährendes Umrühren verhindert wird. Sobald das Aufschäumen nachgelassen hat, ist eine citronengelbe, zähe, vogelleimartige, harzige Substanz gebildet, welche nun mit der darüberstehenden sauren Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht wird, bis sie sich vollständig gelöst hat, wobei von Zeit zu Zeit neue Mengen Salpetersäure zugesetzt werden müssen; Anwendung von starker Salpetersäure beschleunigt die Oxydation. Mit dem Kochen wird so lange fortgefahren, bis aus dem sich bildenden rothbraunen Syrup auf Zusatz von Wasser, wobei die Lösung citronengelb wird, nicht mehr ein flockiger oder schmieriger harziger Niederschlag, sondern

ein gelbliches, zartes, sandig anzufühlendes Pulver sich abscheidet. In diesem Fall wird die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade so viel wie thunlich abgedampft; der Rückstand, von der Consistenz eines starken Syrups, wird in einer grofsen Menge von siedendem Wassers gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt. Ist hierbei nicht zu viel Alkali zugesetzt, so scheidet sich eine nicht vollständig oxydirte, noch harzähnliche Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; war überschüssiges Kali genommen, was zu vermeiden ist, so löst diese harzähnliche Masse sich mit schwarzbrauner Farbe auf.

Die fast neutrale Flüssigkeit wird nach dem Filtriren abgedampft und krystallisirt, die Mutterlauge giebt beim weiteren Abdampfen noch mehr Krystalle, bis zuletzt aus der dunkelgefärbten Mutterlauge neuer Salpeter anschiefst.

Die braunen oder braunrothen Krystallkrusten von oxypikrinsaurem Kali werden in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt; die heifse concentrirte Lösung des reinen Kalisalzes wird nun mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, dabei scheidet sich die Säure als ein gelblich weifses Pulver ab, oder es bilden sich farrnkrautähnliche Blättchen, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Die getrocknete Säure wird dann aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisirt (Böttger und Will).

Um die Säure aus Euxanthon oder Euxanthinsäure darzustellen, werden diese Substanzen längere Zeit mit Salpetersäure von 1,31 specif. Gew. gekocht und die Lösung im Wasserbade zuletzt unter 100° abgedampft; sie enthält nun Oxypikrinsäure und Oxalsäure; wird die Flüssigkeit zuletzt auf 100° erhitzt, so geht die Oxypikrinsäure in Oxalsäure über, was daher zu vermeiden ist. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt, wodurch die schwerer lösliche Oxypikrinsäure sich von der Oxalsäure trennen lässt. Die Säure wird dann in Ammoniaksalz verwandelt, dieses aus seiner concentrirten Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden, das Salz wieder in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und dann durch Salzsäure die Säure abgeschieden (Erdmann).

Die Oxypikrinsäure bildet, wenn die Flüssigkeit, aus der sie krystallisirt, die richtige Concentration hat, Krystalle von mehreren Linien Länge; es sind blassgelbe oder fast farblose sechseitige Prismen mit geraden Endflächen, die Combinationskanten durch Pyramidenflächen abgestumpft; zuweilen bilden sich auch vierseitige Tafeln. Die Säure knirscht zwischen den Zähnen, sie schmeckt etwas adstringirend, aber weder bitter noch sauer, sie löst sich schwierig in Wasser; 1 Thl. Säure löst sich bei 25° in 100 Thln. Wasser, bei 62° in 88 Thln. Wasser, die Lösung ist gelb, beim Kochen derselben verflüchtigt sich eine geringe Menge der Säure mit den Wasserdämpfen Sie löst sich leicht in Weingeist oder Aether und auch in Essigsäure. Die Lösung der Säure färbt die Haut dauerhaft gelb, sie röthet Lackmus.

Vorsichtig auf Platinblech erwärmt, schmilzt die Oxypikrinsäure und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse; etwas stärker erhitzt, zersetzt sie sich, während nur eine geringe Menge der Säure unverändert sublimirt, es bilden sich zugleich brennbare Gase, die sich leicht entzünden lassen; wird sie plötzlich erhitzt, so

verpufft sie schwach, wie lockeres Schiefspulver, und verbrennt dabei mit heller gelber, meist orangegelb gesäumter Flamme.

Die Oxypikrinsäure löst sich in kochender concentrirter Salpetersäure leicht, in siedender Salzsäure weniger leicht, sie wird hierbei aber weder von der einen noch von der anderen Säure zersetzt, und auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen gefällt (Böttger und Will). Beim längeren Abdampfen mit Salpetersäure wird sie, nach Erdmann, zu Oxalsäure oxydirt. Wird sie mit Königswasser erhitzt, so zerlegt sie sich schnell und vollständig. Unter den Zersetzungsproducten befindet sich auch Oxalsäure.

Durch kochende Schwefelsäure wird die Säure zerstört; mit Alkohol und Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, bildet sich ein Destillat, welches den Geruch des Oxaläthers hat.

Schwefelwasserstoff verändert die Oxypikrinsäure nicht; wird aber eine weingeistige Lösung der Säure mit Schwefelammonium erwärmt, so wird die zuerst hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraunroth; beim Verdampfen bleibt ein Rückstand, der neben etwas freiem Schwefel, einen schwarzen, pulverigen, unlöslichen Körper enthält, und ein in Wasser lösliches Ammoniaksalz einer Nitrosäure, ob Pikrinsäure oder Oxypikrinsäure, ist nicht bestimmt erwiesen.

Wird etwas trockene Oxypikrinsäure auf ein oxydfreies Stückchen Kalium gestreut, so entzündet sie sich beim Zusammendrücken mit einem Pistill und brennt mit Flamme. Natrium zeigt diese energische Einwirkung nicht.

Durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge wird die Säure nicht zersetzt; beim Digeriren mit Kalk oder Baryt und Eisenvitriol wird die Lösung farblos, nicht roth wie bei Pikrinsäure.

Eine concentrirte Lösung der Oxypikrinsäure in Wasser löst Zink und Eisen, und auch Schwefeleisen auf, es bilden sich dunkelgrüne oder grünlich braune Lösungen, während Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff entweicht, aber diese Gase entwickeln sich in viel geringerer Menge, als dem gelösten Metall entspricht. Blei, Kadmium, Kupfer, Zinn und Silber werden von der Säure nicht angegriffen. *Fe.*

Oxypikrinsaure Salze. Styphninsaure Salze. Die Oxypikrinsäure zersetzt leicht die kohlensauren Basen, besonders in warmer Lösung; es bilden sich neutrale oder saure Salze; die sauren oder einbasischen Salze enthalten, nach Abscheidung von 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat, die Säure: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_3$; bei Bildung von neutralem oder zweibasischem Salze wird auch bei den meisten nur 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat abgeschieden, und die Zusammensetzung der Säure ist daher in diesen Salzen dieselbe wie in den sauren; man kann jedoch, nach Erdmann, wohl annehmen, dass die neutralen Salze Krystallwasser enthalten, was bei 100° nicht fortgeht. Die neutralen Salze sind dann $2MO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2+\dot{H}O$, die sauren Salze $\left\{\begin{matrix}MO\\\dot{H}O\end{matrix}\right\}C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2$ (Erdmann), oder die neutralen Salze sind $2MO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_3$ und die sauren Salze: $MO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_3$ (Böttger und Will).

Die oxypikrinsauren Salze sind meist gelbroth, ihre Lösungen sind

gelb und schmecken bitter: sie sind meist leichter löslich als die pikrinsauren Salze; die sauren Salze sind heller gelb gefärbt und weniger löslich als die neutralen, sie können ein zweites Atom einer neuen Base aufnehmen, und so Doppelsalze bilden; aus solchen gelösten Doppelsalzen wird die schwächere Base, wie Manganoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Nickeloxydul u. s. w., schon durch Thierkohle beim Digeriren gefällt, und es bleibt dann ein saures Salz in Lösung.

Die oxypikrinsauren Alkalien werden aus ihren Lösungen in Wasser durch überschüssig zugesetztes reines oder kohlensaures Alkali in Form eines gelben Pulvers gefällt.

Beim langsamen Erhitzen explodiren die oxypikrinsauren Salze meistens mit aufserordentlicher Heftigkeit, viel stärker als die pikrinsauren Salze. Von diesen unterscheiden sie sich noch dadurch, dass sie, mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barythydrat behandelt, nicht roth werden, und dass die neutralen Salze auf 12 At. Kohlenstoff 2 At. Base enthält, während in den pikrinsauren Salzen auf die gleiche Menge Kohlenstoff nur 1 At. Metalloxyd enthalten ist.

Oxypikrinsaures Ammoniak. Neutrales Salz: $2\,NH_4O\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_3\end{matrix}\right\}O_2$ (nach Böttger und Will wäre die rationelle Formel: $NH_4O\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_3 + NH_3$). Die wässerige Lösung der Säure wird mit Ammoniak neutralisirt; das Salz krystallisirt leicht in ziemlich grofsen orangefarbenen Nadeln; seine Abscheidung wird befördert, wenn die warme wässerige Lösung mit festem kohlensauren Ammoniak versetzt wird, indem es bei Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak weniger löslich ist, als in reinem Wasser. Es verpufft beim Erhitzen schwach.

Saures Salz: $NH_4O,\,HO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$. Man neutralisirt 1 Thl. der Säure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und setzt noch 1 Thl. freier Säure hinzu. Das Salz ist hellgelb, beim langsamen Verdampfen seiner Lösung krystallisirt es in gröfseren zollangen, plattgedrückten Nadeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in haarfeinen, verfilzten Nadeln ab. Es löst sich schwieriger in Wasser als das neutrale Salz; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Oxypikrinsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,HO$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Baryt. Es krystallisirt in kurzen und feinen orangegelben Nadeln; es ist schwer löslich in Wasser, bei 100° gehen nur 2 At. Wasser fort; beim langsamen Erhitzen bis zur Zersetzung explodirt es äufserst heftig.

Oxypikrinsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,PbO\,.\,HO$). Dieses basische Salz bildet sich merkwürdiger Weise, wenn eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit gelöster Oxypikrinsäure versetzt wird, es fällt in hellgelben Flocken nieder. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die oben angegebene Zusammensetzung. Es ist fast unlöslich in Wasser. Das trockene Salz explodirt äufserst stark auch schon durch Druck oder beim Reiben in einem Mörser.

Ein anderes Bleisalz, als dieses vierbasische, ist noch nicht dargestellt.

Oxypikrinsaures Cadmiumoxyd. Das Salz ist zerfliefslich und verpufft beim Erhitzen schwach.

Oxypikrinsaures Eisenoxyd. Wird eine Lösung von oxypikrinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali vermischt, so bilden sich beim Verdampfen gelbe Nadeln, ob von oxypikrinsaurem Eisenoxyd oder von einem Doppelsalz, ist nicht bestimmt.

Oxypkrinsaures Eisenoxydul. Es wird gebildet durch Zersetzen des Barytsalzes mit gelöstem Eisenvitriol; aus dem Filtrat wird beim Abdampfen das Salz in schwarzgrünen krystallinischen Massen erhalten. Das Salz ist leicht löslich, scheidet sich nicht leicht in regelmäfsigen Krystallen ab, und oxydirt sich an der Luft leicht höher.

Oxypikrinsaures Kali. Neutrales Salz: $2KO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + HO$. Es bildet sich beim Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung oder beim langsamen Verdampfen in orangegelben, oft zu warzenförmigen Massen vereinigten Nadeln. Es löst sich bei 23° in 58 Thln. Wasser; durch überschüssiges reines oder kohlensaures Kali wird es aus der Lösung krystallinisch gefällt; beim Erhitzen verpufft es mit Heftigkeit.

Saures Salz: $\left\{\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$. Wird 1 At. des neutralen Salzes und 1 At. Säure zusammen in siedendem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das saure Salz in hellgelben, haarfeinen Nadeln, welche beim Trocknen auf Papier sich schnell in ein körniges, sandig anzufühlendes Pulver verwandeln. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt das Salz in grofsen festen Krystallen. Bei 100° verlieren diese 2 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich zuerst etwas Säure, und dann explodirt das Salz mit grofser Heftigkeit.

Oxypikrinsaurer Kalk: $2CaO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8HO$. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es krystallsiirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, bei 100° verliert es 4 Aeq. Wasser.

Oxypikrinsaures Kobaltoxydul: $2CoO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8HO$. Diese Verbindung bildet aus feinen, bis zu mehrere Linien langen Nadeln bestehende Warzen, sie sind von hellbräunlicher Farbe, lösen sich leicht in Wasser und explodiren beim Erhitzen heftig.

Saures oxypikrinsaures Ammoniak oder Kali lösen in der Wärme kohlensaures Kobaltoxydul, damit Doppelsalze von oxypikrinsaurem Kobaltoxydul-Alkali bildend. Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Ammoniak krystallisirt in bräunlichgelben leichten Nadeln.

Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Kali ist: $\left\{\begin{matrix}CoO\\KO\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$ krystallisirt in harten braunen Krystallen, bei 100° verändern sie ihr Gewicht nicht.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd: $2CuO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$

$+ 9\,\ddot{H}O$. Löst man kohlensaures Kupferoxyd in Oxypikrinsäure, so ist die Lösung dunkelbraun., nach einiger Zeit scheiden sich hellgrüne Nadeln ab; sie sind löslich in Wasser, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur detoniren sie heftig.

Oxypikrinsaures Kupferoxydammoniak: $\left.\begin{matrix}CuO\\NH_4O\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}\ddot{H}\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8\,\ddot{H}O$. Das Salz bildet sich, wenn das saure Ammoniaksalz in gesättigter Lösung mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt wird; das Doppelsalz krystallisirt aus dieser Lösung in dicken braunen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur brennen sie wie Schiefspulver ab.

Ein anderes Salz von nicht bekannter Zusammensetzung bildet sich beim Lösen von oxypikrinsaurem Kupferoxyd in reinem Ammoniak; die so erhaltene Lösung ist grün; beim ruhigen Erkalten scheiden sich bräunlich violette Krystallnadeln ab, oft mehrere Zoll lang; das Salz zersetzt sich beim längeren Liegen an der Luft, schneller beim schwachen Erwärmen, indem Ammoniak fortgeht und grünes oxypikrinsaures Kupferoxyd zurückbleibt.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali: $\left\{\begin{matrix}CuO\\KO\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}\ddot{H}\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,\ddot{H}O$. — Eine gesättigte Lösung von saurem oxypikrinsauren Kali wird mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt; das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten in feinen braunen Nadeln; bei 100° verlieren sie 3 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt das Salz sich unter starkem Knall. — Thierkohle fällt aus der Lösung dieses und des Ammoniak-Doppelsalzes das Kupferoxyd.

Oxypikrinsaure Magnesia. Das Salz ist sehr leicht löslich, krystallisirt nur schwierig bei langsamen Eintrocknen in hellgelben Warzen; gewöhnlich wird beim Trocknen eine gelbe zusammengeschrumpfte Masse erhalten. Bei 100° verliert es 9,1 Proc. Wasser; bei höherer Temperatur detonirt es mit grofser Heftigkeit.

Oxypikrinsaures Manganoxydul: $\left\{\begin{matrix}MnO\\\ddot{H}O\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}\ddot{H}\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2 + 12\,\ddot{H}O$. Eine Lösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Manganoxydul genau ausgefällt; aus der concentrirten Lösung bilden sich beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure hellgelbe rhombische Tafeln, oft Zollang und ¼ Zoll breit. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es verliert bei 100° nur 10 Aeq. Wasser; beim Erhitzen wird es zuerst roth, schmilzt dann im Krystallwasser und brennt bei stärkerem Erhitzen langsam ab wie lockeres Schiefspulver.

Oxypikrinsaures Natron: $2\,NaO + C_{12}\left\{\begin{matrix}\ddot{H}\\3\ddot{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2 + 6\,\ddot{H}O$. Das Salz krystallisirt in hellgelben Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, bei 100° verliert es 5 At. Wasser; stärker erhitzt, detonirt es mit Heftigkeit.

Saures-oxypikrinsaures Natron ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul. Das Salz bildet hellgelbe Nadeln, krystallisirt aber schwierig und ist sehr leicht löslich; es verpufft heftig.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul-Kali: $\left\{\begin{matrix}NiO\\KO\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 4HO$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in saurem Kalisalz; es schiefst in braunen Krystallen an; diese sind schwerlöslich in Wasser, bei 100° verlieren sie kein Wasser; beim Erhitzen detonirt es mit furchtbarem Knall. Dem Kalisalz analog lässt sich auch das oxypikrinsaure Nickeloxydul-Ammoniak darstellen.

Oxypikrinsaures Silberoxyd: $2AgO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$. Zur Darstellung der Verbindung kann kohlensaures Silberoxyd in wässeriger Oxypikrinsäure bei etwa 60° gelöst werden, oder eine nicht zu concentrirte 60° warme Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit gelöstem oxypikrinsauren Kali gemengt; beim Erkalten schiefst das Salz leicht in hellgelben plattgedrückten Krystallnadeln an; bei recht langsamer Krystallisation bilden sich sehr grofse blättrige Krystalle, die wie Palmenzweige aussehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser; bei 100° getrocknet verliert es 1 At. Wasser; wird die wässerige Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber ab.

Oxypikrinsaurer Strontian: $2SrO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5HO$. *Dieses Salz krystallisirt in grofsen* Warzen, welche aus dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen; es *ist viel weniger schwerlöslich* als das Barytsalz; bei 100° verliert es 3 At. Wasser.

Oxypikrinsaures Zinkoxyd. Wird kohlensaures Zinkoxyd in Oxypikrinsäure gelöst, so bildet sich ein Salz, welches bei 100° 3,78 Proc. Wasser verliert, und dann 28,32 Proc. Zinkoxyd enthält, demnach kann seine Formel $2(2ZnO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2) + ZnO.HO + 3HO$ seyn; die Zusammensetzung für das krystallisirte Salz nach der Formel $2ZnO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + HO$ würde nur 2,8 Proc. Wasser, und für das trockene Salz nur 26 Proc. Zinkoxyd erfordern.

Das Salz hrystallisirt nur beim Verdampfen über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirten Nadeln, es ist sehr hyproskopisch, löst sich von allen oxypikrinsauren Salzen am leichtesten. Bei 100° verliert es 3,7 Proc. Krystallwasser, beim Erhitzen verpufft es nur ganz schwach.

Fe.

Oxyproteïn entsteht, nach Mulder, aus den sogenannten Proteïnkörpern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft (s. unter Proteïn).

Fe.

Oxyrrophon, Sauerstoffsauger (von ῥοφάνειν, saugen), nennt Döbereiner den Platinmohr, weil er, nach ihm, kein Stickgas, sondern nur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und es in seinen Poren so verdichtet, dass es hier die 800- bis 1000fache Dichtigkeit wie in der atmosphärischen Luft hat; 1 Cubikzoll Platinmohr absorbirt, nach Döbereiner, je nach der Bereitung 170 bis 250 Cubikzoll Sauerstoffgas.

Fe.

Oxysulfurete oder basische Schwefelmetalle heifsen die Verbindungen der Schwefelmetalle mit Metalloxyden, welche theils fertig gebildet in der Natur vorkommen, theils künstlich dargestellt werden. Zu jenen gehört unter anderen das Rothspiefsglanzerz, eine Verbindung von 2 At. Schwefelantimon mit 1 At. Antimonoxyd, zu diesen der *Crocus antimonii* oder Metallsafran, welcher eine gleiche Zusammensetzung hat. *Wp.*

Oxysulphosschwefelsäure i. e. Unterschweflige Säure.

Oxysylvinsäure hat Hess eine Substanz genannt, welche er für Sylvinsäure erhalten hatte. Sie enthält 4 At. Sauerstoff mehr als diese und wird demnach durch die Formel $C_{40}H_{30}O_8$ ausgedrückt. *Wp.*

Ozokerit s. Braunkohlenkamphor u. Harze-, fossile.

Ozon[1]) (von ὀζω, ich rieche) Alpha-Sauerstoff. Elektrolisirter oder oxylisirter Sauerstoff. Erregter Sauerstoff. Allotropischer Sauerstoff. Activer Sauerstoff. Eine allotropische Modification des Sauerstoffs mit $O\alpha$ von Berzelius, als $\overset{\circ}{O}$ von Schönbein bezeichnet, zum Theil Wasserstoffhyperoxyd, hydrogenige Säure, nach Baumert.

---

[1]) Literatur. Die meisten Abhandlungen über Ozon sind von Schönbein; diese Arbeiten sind ausführlich hauptsächlich in den Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff erschienen, zum Theil in eigenen Schriften, theils im Auszuge im Journal für praktische Chemie. Die Artikel von Marignac und de la Rive sind in den Archives des sciences phys. et naturelles par MM. de la Rive, Marignac etc., Genève publicirt.

Die Arbeiten von Williamson sind in den Annalen für Chemie und Pharmacie enthalten. Die Angaben von Fischer und Osann finden sich in den Annalen für Physik und Chemie. Die Jahresberichte von Berzelius und später von Liebig und Kopp geben Zusammenstellungen der veröffentlichten Untersuchungen; eine solche Zusammenstellung von Schönbein findet sich noch in dem Archiv der Pharmacie von Wackenroder und Bley.

Besondere Schriften von Schönbein sind: Ueber das Ozon. Basel 1844. — Ueber die langsame und rasche Verbrennung in atmosphärischer Luft. Basel 1845. — Denkschrift über das Ozon. Basel 1849. — Mittheilungen an die naturforschende Gesellschaft in Basel vom 13. November 1850, 8 Jan., 2. April und 7. Mai, Oct. und November 1851, Mai und Juni 1852.

Annalen der Physik und Chemie L, S. 616; LIX S. 240; LXIII, S. 250; LXV, S. 69, 161, 173, 190, 196; LXVI, S. 291, 593; LXVII, S. 78, 83, 89, 97, 211, 217, 225, 230; LXVIII, S. 37; LXXI, S. 458, 517; LXXII, S. 450, 457, 459, 462, 466; LXXV, S. 351, 357, 361, 366, 367, 377, 386 (Schönbein) — LIV, S. 402 (de la Rive) — LXI, S. 458; LXV, S. 386; LXXVII, S. 592; LXXVIII, S. 98; LXXXII, S. 58, 531, 537 (Osann) — LVI, S. 163 u. 168; LXXVI, S. 158 (Fischer) — LXXXIX, S. 38 (Baumert). — Annalen der Chemie und Pharmacie. LIV, S. 127; LXI. S. 13 (Williamson) — LIX, S. 383 (de Vry) — LXIV, S. 231 (Schönbein). — Journal für prakt. Chemie, XXXIV, S. 492; XXXVIII, S. 59 u. 61; XLII, S. 383; L, S. 209; LI, S. 321; LII, S. 135 u. 183; LIII, S. 65 u. 248; LIV, S. 65 u. 73; LV, S. 1; LVI, S. 343 u. 349 (Schönbein); — LIII, S. 51; LVII, S. 259; LVIII, S. 92 (Osann). — Annales de chim. et de phys. [3.] XIV, p. 252 (Marignac); — XXXV, p. 62 (Fremy et Becquerel). — Archives des sc. ph. et natur. par de la Rive etc. Genève, XII, p. 315; XVII, p. 61; XVIII, p. 153. — Archiv der Pharmac. von Wackenroder etc. [2.] LXVII, S. 257; Chemic. Gazette 1851, p. 258. — Compt. rend. de l'acad. XXX, p. 13. — Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 58; XXVII, S. 28. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 329, 952, 968; für 1849, S. 221 ff.; für 1850 S. 251; für 1851 S. 297 ff., S. 329. — Pharmac. Centralbl. für 1841, 1845, 1846, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852.

Schönbein hat 1840 zuerst auf diesen Körper als einen eigenthümlichen aufmerksam gemacht, und die vielfältigsten Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass beim Drehen einer guten Elektrisirmaschine sich ein starker Geruch entwickelt, besonders, wenn die Elektricität aus Spitzen ausströmt, oder wenn man elektrische Funken aus dem Conductor überschlagen lässt. Dieser Geruch, den man als phosphorisch oder als einen Schwefelgeruch bezeichnet, soll dem sehr ähnlich seyn, der sich in Räumen zeigt, in die oder in deren Nähe der Blitz einschlug. Schönbein machte 1840 darauf aufmerksam, dass der gleiche Geruch sich häufig zeige, wenn Wasser durch die Volta'sche Batterie zersetzt wird; der Geruch zeigte sich hier in dem Gemenge, wenn die Gase gemengt aufgefangen wurden, er zeigte sich an dem am positiven Pol auftretenden Sauerstoff, wenn die Gase der beiden Pole für sich gesondert gesammelt wurden. Schönbein zeigte ferner, dass derselbe Geruch auch noch bei manchen chemischen Processen, namentlich, wie es scheint, bei langsamen Verbrennungen auftritt.

Man hatte früher den längst bemerkten Geruch, wie er an den Elektrisirmaschinen auftritt, nicht für etwas Materielles gehalten, sondern die Ursache in einer eigenthümlichen Affection der Geruchsnerven durch die Elektricität gesucht. Schönbein behauptete zuerst, dass der Geruch von einer eigenthümlichen Substanz herrühre, die in allen Fällen dieselbe sei, entstehe sie nun durch Reibungselektricität, durch den galvanischen Strom oder auf chemischem Wege, und er nannte diesem Körper wegen seines starken Geruchs Ozon. Schönbein hat das Verdienst, durch eine grofse Anzahl von Versuchen, uns mit vielen Eigenschaften des Ozons bekannt gemacht zu haben, wir danken ihm die meisten Angaben über Bildung und Eigenschaften desselben, wie sie im Nachstehenden enthalten sind; er hat mit grofser Beharrlichkeit seine Forschnngen verfolgt, und durch seine zum Theil interessanten Resultate auch Andere veranlasst, die Eigenthümlickeit des Ozons näher zu erforschen, freilich hat er oft aus seinen Versuchen sehr fern liegende und unberechtigte Schlüsse gezogen, und indem er theoretischen Speculationen zu grofsen Spielraum gönnte, hat er zuweilen die reinen Ergebnisse seiner Versuche so sehr in hypothetische Folgerungen eingehüllt, dass die beobachteten Thatsachen in Gefahr kommen, von der Hülle ganz verdeckt zu werden. Nach Schönbein verdanken wir namentlich Marignac und de la Rive weitere Kenntnisse des Ozons, Williamson, später Fremy und Becquerel und in neuester Zeit Baumert haben auch noch genauere Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Diesen verschiedenen Untersuchungen danken wir unsere wenigen Kenntnisse des Ozons, welche, wie besonders wieder die neuesten Untersuchungen von Baumert zeigen, noch ganz unvollständig sind, indem er es mehr als zweifelhaft macht, ob, was man bisher annahm, alles so bezeichnete Ozon identisch ist. Nach den Ergebnissen der verschiedenartigen Untersuchungen ist jedenfalls nicht mehr zu zweifeln, dass das Ozon ein eigenthümlicher und in vielen Beziehungen höchst interessanter Körper ist, von dem Berzelius in dem letzten von ihm herausgegebenen (XXVII.) Jahresbericht meint, dass es im Augenblicke keine Untersuchung gebe, die von so grofser Wichtigkeit sey, und solche unerwartete Resultate bieten mögte; ein Körper, dessen

weitere Untersuchung selbst für die Technik möglicher Weise von bedeutenden Folgen seyn kann.

Was das Wesen des Ozons betrifft, so sind hierüber sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Schönbein glaubte zuerst, dass Ozon sich nur in einer Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit enthaltenden Atmosphäre bilden könne, er hielt es daher für wahrscheinlich, dass das Ozon ein neues Element sey, welches in Verbindung mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff den Stickstoff bilde, so dass demnach Stickstoff kein Element mehr seyn sollte, eine Behauptung, für die freilich keine Beweise gegeben wurden. De la Rive wollte darauf den Geruch des auf elektrischem Wege enstandenen Ozons von äufserst feinen metallischen (Gold und Platin) Theilchen herleiten, die sich beim Ausströmen der Elektricität ablösen und, indem sie sich in der Luft oxydiren, den eigenthümlichen Geruch hervorbringen sollten. Diese Ansicht war nun aus vielen Gründen nicht haltbar, wie Schönbein des Weiteren ausgeführt hat; namentlich spricht dagegen der Umstand, dass der Geruch sich an heifsen Spitzen nicht entwickelt, wo doch sonst ein Losreifsen von Metalltheilchen und eine Oxydation leichter eintreten sollte, dass der Geruch sich nicht nur bei Elektricitätsentwickelung zeigt, sondern auch auf chemischem Wege, und dass er sich längere Zeit beim Aufbewahren in Flaschen hält und auch beim Schütteln mit Wasser nicht verschwindet, daher unstreitig von einem gasförmigen Körper herrührt.

Spätere Untersuchungen von Marignac und de la Rive schienen dafür zu sprechen, dass Ozon reiner Sauerstoff sey; der Umstand, dass Marignac nur im feuchten Sauerstoff auf elektrischem Wege Ozon erhalten konnte, liefs es möglich erscheinen, dass es ein Wasserstoffhyperoxyd sey; namentlich nach den ausführlichen und mit vieler Umsicht geführten Versuchen von Williamson schien es kaum noch zweifelhaft, dass das Ozon ein Wasserstoffhyperoxyd sey. Williamson hatte den durch Elektrolyse des Wassers erhaltenen, nach Ozon riechenden Sauerstoff zuerst über Chlorcalcium getrocknet, dann über glühendes metallisches Kupfer geleitet, wobei sich jedesmal Wasser bildete; hier konnte freilich das mit Wasserstoff reducirte Kupfer noch Spuren von Wasserstoff, wie gewöhnlich, zurückbehalten und sich daraus Wasser gebildet haben. Deshalb leitete Williamson ozonhaltenden Sauerstoff, der durch die Elektrolyse von gelöstem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt wurde, nachdem es vorher getrocknet war, über glühende Kupferspähne, die vorher in einem Strom von Kohlenoxydgas vollständig reducirt waren; auch hier bildete sich neben Kupferoxyd noch etwas Wasser.

Der Ansicht, das Ozon als ein Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten, trat Schönbein auch in Folge eigener Versuche schnell bei, da ihm diese Ansicht alle beobachteten Thatsachen am besten zu erklären schien. Da es aber namentlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser und durch seinen Geruch sich wesentlich vom Thénard'schen Wasserstoffhyperoxyd, HO_2, unterscheidet, so schien es ein von ihm verschiedenes zweites Oxyd des Wasserstoffs, vielleicht ein höheres, zu seyn; später hielt Schönbein jedoch beide Wasserstoffhyperoxyde für identisch, wenigstens für gleich zusammengesetzt.

Spätere Versuche von de la Rive, von Marignac, von Marchand, Erdmann und Berzelius, namentlich auch die neueren Versuche von Fremy und Becquerel, welche mit ganz reinem, aus

chlorsaurem Kali dargestellten, gewaschenen und getrockneten Sauerstoff angestellt wurden, lassen wohl nicht mehr zweifeln, dass das mittelst der Electrisirmaschine oder mittelst eines Inductionsstromes dargestellte Ozon reines Sauerstoffgas ist, aber in einer allotropischen Form. Marignac erhielt, als er Ozon auf fein vertheiltes, aus essigsaurem Silberoxyd dargestelltes Silber einwirken liefs, nur Silberhyperoxyd. Dafür, dass solches Ozon keinen Wasserstoff enthält, spricht aufserdem, dass es aus vollkommen trockenem Sauerstoff dargestellt worden ist, und dass sich nur Silberoxyd bildete, auch ein Versuch von Schönbein, der Ozon durch eine glühende Röhre leitete, um es zu zerlegen, und dann durch ein Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt; es hatte sich hier kein Wasser gebildet, denn das letztere Rohr zeigte durchaus keine Gewichtszunahme; Schönbein meint freilich, dass Schwefelsäure, Chlorcalcium und dergleichen hygroskopische Körper vielleicht nicht im Stande seyen, der Luft den letzten Antheil Feuchtigkeit zu entziehen, und diese letzte Spur Feuchtigkeit könne dann noch Ozon, d. h. ein Wasserstoffhyperoxyd, bilden, es ist dies aber eine blofse Behauptung, die, weil sie nicht mehr zu beweisen ist, nicht berechtigt erscheint.

Einen Beweis dafür, dass das Ozon Wasserstoffhyperoxyd sey, glaubte Schönbein namentlich in dem Umstand zu finden, dass es sich in vielen seinen Eigenschaften und Reactionen dem Chlor, Brom und Jod ähnlich verhält, mehr als dem gewöhnlichen Sauerstoff; diese Halogene sind, nach seiner Ueberzeugung, Hyperoxyde unbekannter Radicale, wie Berthollet schon annahm. Dieser Schluss erscheint unberechtigt, denn aus der Aehnlichkeit lässt sich höchstens schliefsen, dass Chlor, Brom u. s. w. Ozonverbindungen sind; viel eher erscheint aber der Schluss richtig, dass Chlor u. s. w. dem Ozon ähnlich ist, und wenn wir das Ozon jetzt als ein Element ansehen dürfen, so können wir hierin vielleicht einen weiteren Beweis finden, dass Chlor und die übrigen Halogene auch Elemente sind. Freilich meint Schönbein, dass kein Element einen Geruch habe, und bei Phosphor und Arsen soll, nach ihm, der Geruch von Oxyden kommen, die vielleicht mit der gewöhnlichen phosphorigen und arsenigen Säuren isomer sind; Chlor, Brom und Jod sind, nach ihm, auch zusammengesetzte Körper; er schliefst: »das Ozon ist ein zusammengesetzter Körper, 1) weil es eine so stark riechende Substanz ist, 2) weil es schon in unwägbar kleiner Menge den Jodkaliumkleister bläut [1].«

Indem nun Schönbein das Ozon für ein Wasserstoffhyperoxyd hält, nimmt er an, ein Theil des Sauerstoffs dieser Verbindung habe zu anderen Körpern eine viel gröfsere Verwandtschaft als freier gewöhnlicher Sauerstoff; er nennt jenen Sauerstoff, der durch seine »Vergesellschaftung« mit einem anderen Körper die Fähigkeit erhält, viel energischer oxydirend zu wirken als ungebundenes Sauerstoffgas, »oxylisirten Sauerstoff;« demnach müsste Ozon etwa eine Verbindung von Wasser mit oxylisirtem Sauerstoff seyn.

In seinen letzten Abhandlungen scheint Schönbein sich doch nun der Ansicht anzuschliefsen, dass Ozon allotropischer Sauerstoff ist, und dass ozonisirte Körper wie Terpentinöl nur Sauerstoff enthalten.

Es muss noch erwähnt werden, dass man die eigenthümlichen Wir-

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie LXVII, S. 81.

kungen des auf elektrolytischem Wege dargestellten Ozon-Sauerstoffs Spuren von salpetriger Säure oder von Salpetersäure zugeschrieben hat; wenn auch unter Umständen Spuren dieser Säuren hier sich bilden können, so kann deren Menge doch nicht sehr bedeutend seyn; der Geruch, die bleichenden und anderen Eigenschaften liefsen sich auf diese Weise daher nicht genügend erklären und überdies entsteht Ozon ja in dem reinsten Sauerstoffgas.

Dieselben Gründe sprechen auch gegen die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die auf chemischem Wege mit Hülfe von Phosphor dargestellte ozonisirte Luft ihre Eigenschaften einem Gehalt an phosphoriger Säure, oder an Phosphorsäure, oder der sogenannten phosphatischen Säure verdanke; abgesehen davon, dass ozonisirte Luft auch ohne Hülfe von Phosphor dargestellt werden kann, so spricht noch weiter dagegen, dass solche Luft auch nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, und wenn man kohlensaures Ammoniak bis zur alkalischen Reaction darin hat verdunsten lassen, noch die Eigenschaften des Ozons und seine Wirkungen zeigt.

Während nun nach allen früheren Untersuchungen immer angenommen war, dass Ozon immer derselbe Körper ist, ob er durch Einwirkung des elektrischen Funkens, oder auf elektrolytischem, oder auf chemischem Wege gebildet ist, hat Baumert aus seinen neuesten Untersuchungen geschlossen, dass das auf elektrolytischem Wege entstandene Ozon wesentlich verschieden sey von dem, welches beim Durchschlagen elektrischer Funken durch eine Sauerstoff enthaltende Atmosphäre sich bildet (das auf chemischem Wege erzeugte Ozon hat er noch nicht untersucht). Dieses beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoff sich bildende Ozon ist auch, nach Baumert, unzweifelhaft allotropischer Sauerstoff. Das auf elektrolytischem Wege gebildete Ozon ist dagegen, nach ihm, ein Wasserstoffhyperoxyd, eine hydrogenige Säure, nach seinen Unsersuchungen HO_3; auf's sorgfältigste getrocknet, giebt es kein Wasser an wasserfreie Phosphorsäure ab; wenn es dagegen zuerst durch eine glühende Röhre geleitet, und so in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird, so bildet sich sogleich Wasser, welches nun, durch eine mit einem hauchartigen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure versehenen Röhre geleitet, diese Säure zerfliefsen macht. Dass das auf elektrolytischem Wege erhaltene und sorgfältigst getrocknete Ozon nach dem Erhitzen wieder Wasser gebe, hat schon Williamson behauptet. Um die Zusammensetzung dieses Ozons zu bestimmen, wurde dasselbe durch eine Jodkaliumlösung geleitet, und das auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sich abscheidende Jod bestimmt, nachdem vorher das Gesammtgewicht des Ozons ermittelt war durch die Gewichtszunahme eines Apparats, welcher in Jodkaliumlösung den Sauerstoff und in Schwefelsäure das verdunstende Wasser aufgenommen hatte (das Nähere siehe in der Abhandlung von Baumert, Annalen der Physik und Chemie LXXXIX, S. 38.)

Nach den übereinstimmenden Versuchen, welche von Marignac und de la Rive, von Erdmann, Marchand und von Fremy und Becquerel und zuletzt von Baumert angestellt sind, ist daher das Ozon, wenigstens das durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf reines Sauerstoffgas gebildete, eine allotropische Modification des Sauerstoffs, eine Modification, welche vor dem gewöhnlichen Sauerstoff dadurch sich auszeichnet, dass sie viel gröfsere Energie zeigt in der Ver-

wandtschaft zu anderen Körpern. Es ist dies das erste Beispiel von der Allotropie eines Gases, es zeigen sich aber am Ende hier zwischen dem Ozon $O\alpha$ und dem gewöhnlichen Sauerstoff $O\beta$ kaum gröfsere Unterschiede in den Eigenschaften, als wir sie bei dem gewöhnlichen und dem von Schrötter entdeckten sogenannten amorphen Phosphor finden.

Was ist nun die Ursache dieser verschiedenen Eigenschaften? Um diese Frage mit etwas Wahrscheinlichkeit zu beantworten, müssen unsere noch so lückenhaften Kenntnisse des Ozons vervollständigt seyn. Wenn wir annehmen, der Sauerstoff enthalte mehr elektronegative Spannung, sey elektronegativer als der gewöhnliche Sauerstoff, so liegt darin keine Erklärung. Wenn de la Rive meint, vielleicht sey im Ozon der Sauerstoff in seine einzelnen Atome zerlegt, und zeige daher eine gröfsere Begierde und Leichtigkeit, sich mit anderen Körpern zu verbinden, während im gewöhnlichen Sauerstoff die einzelnen Atome zu Molekülen vereinigt seyen, was die leichte Verbindbarkeit mit anderen Körpern verhindere, so können sowohl hierfür, wie aber auch dagegen manche Gründe angeführt werden; und es lässt sich sogar das Umgekehrte behaupten, wie Hunt es thut, und wir haben weder durch die eine noch durch die andere Annahme eine Erklärung.

Baumert nimmt an, dass die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozonsauerstoff durch den elektrischen Funken bewirkt werde durch die Temperatur, die hier von der höchsten Intensität, aber von der kürzesten Dauer sey; dass das Ozon beim Abkühlen nicht ganz in gewöhnlichen Sauerstoff wieder übergehe, liege in dem raschen Abkühlen, wobei die Temperaturgränze, innerhalb welcher das Ozon sich noch zersetzt, in einem kürzeren Zeitraum durchlaufen wird, als das Ozon nöthig habe sich umzuändern. Das Ozon soll also bei sehr hoher Temperatur entstehen, bei einer niederer liegenden Temperatur, wenn sie lange genug andauert, aber wieder zersetzt werden. Erscheinungen der Art zeigen sich öfter in der Chemie, so namentlich bei dem Schwefel.

Wenn man das elektrolytische Ozon für Wasserstoffhyperoxyd nehmen muss, so erklärt sich dessen Bildung am positiven Pol der Säule leicht.

Nach der Reaction auf Jodkaliumkleister zu schliefsen, findet sich Ozon in geringer und in wechselnder Menge, aber immer in der atmosphärischen Luft, denn dieser bläut sich nicht in verschlossenen Flaschen, und weniger leicht im Zimmer, als in freier Luft. Streicht man mit wenig Jodkalium vermischten Kleister auf Papier, so zeigt sich beim Aussetzen desselben an die Luft die Färbung bald schneller, bald langsamer, und sie wird bei gleich langer Einwirkung der Luft nicht immer gleich tief; danach muss man schliefsen, dass der Gehalt der Atmosphäre an Ozon, der jedenfalls äufserst gering ist, nicht immer gleich grofs ist. Wenn man den Gehalt an Ozon nach der Tiefe der Färbung des Jodkaliumkleisters beurtheilt, so ist, nach Osann, der Gehalt höher bei Nacht als bei Tage und zeigt sich früh gegen Sonnenaufgang am stärksten, zur Zeit, wenn die atmosphärische Feuchtigkeit sich niederschlägt; er ist stärker im Winter als im Sommer, überhaupt stärker bei bedecktem als bei heiterem Himmel, besonders stark, wenn Schneewolken am Himmel stehen; jede Schneeflocke soll auf Jodkaliumkleister einen Fleck hervorbringen. Schönbein hat

auch schon früher angegeben, dass bei Schneefall die Luft besonders reich an Ozon sey. Es ist wohl anzunehmen, dass das Ozon sich hier in der Atmosphäre wenigstens zum Theil durch elektrische Einflüsse bilde; ein Maximum von Ozon muss daher wohl bei grofser elektrischer Spannung, bei Gewittern entstehen; nach Schönbein ist auch der Geruch, der sich nach Blitzschlägen an den Orten, in denen der Blitz eingeschlagen hat, und in deren Nähe bemerkbar macht, ganz der des Ozons.

Ozon kann durch Einwirkung der Reibungselektricität auf gewöhnlichen Sauerstoff erhalten werden; der Sauerstoff kann hiezu aus chlorsaurem Kali, aus Quecksilberoxyd, Silberoxyd oder Braunstein dargestellt sein. Schönbein glaubte früher, dass hierbei die zu elektrisirende Atmosphäre Stickstoff, Sauerstoff und etwas Wasserdampf enthalten müsse; de la Rive stellte aber das Ozon aus reinem und trockenem Sauerstoff dar, welchen er durch Glühen von zuerst geschmolzenem chlorsauren Kali entwickelte; Fremy und Becquerel gelang es auch, ganz reinen Sauerstoff und vollständig in Ozon zu verwandeln, der Sauerstoff wurde durch Glühen von chlorsaurem Kali dargestellt, das Gas wurde mit Wasser, dann mit Kalilauge gewaschen und über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

De la Rive brachte vollkommen reines und trockenes Sauerstoffgas in eine enge etwa 1—2 Millimeter weite Glasröhre, in welche zwei Platindrähte so eingeschmolzen waren, dass die Enden in der Röhre sich in kleiner Entfernung gegenüber standen. Wird durch diese Drähte von dem Conductor einer Elektrisirmaschine ein Strom zur Erde geleitet, so dass die Funken zwischen den Drähten überspringend durch den Sauerstoff hindurchschlagen, so zeigt der Sauerstoff bald den Geruch und die sonstigen Eigenschaften des Ozons; seine Bildung dauert nur so lange fort, als noch elektrische Funken durchschlagen. Es bildet sich hier beim Ausströmen der Elektricität Ozon, mag der Conductor mit negativer oder mit positiver Elektricität geladen seyn, gleichgültig ob die Ausströmungsspitzen von Holz, Kohle, Platin, von Gold oder irgend einem anderen Metall sind; nur dürfen die Spitzen nicht erhitzt seyn.

Um zu untersuchen, in welchem Grade die Ozonbildung fortschreitet, wenn fortwährend elektrische Funken durch den Sauerstoff hindurchschlagen, haben Fremy und Becquerel es für nothwendig gefunden, nur sehr kleine Gasvolumina anzuwenden, sie bestimmten die Menge des im Sauerstoff gebildeten Ozons, indem sie es durch Jodkalium oder durch Silber absorbiren liefsen; das Jodkalium wurde entweder trocken angewendet, dann vorher in die Glasröhre gebracht, diese darauf mit Sauerstoff gefüllt und dann zugeschmolzen; (statt Jodkalium kann auch eine feuchte Silberplatte in die Glasröhre mit eingeschmolzen werden); oder es kann die zugeschmolzene Röhre nach dem Ozonisiren des Sauerstoffs unter einer Lösung von Jodkalium abgebrochen werden, um an dem absorbirten Gasvolumen die Menge des gebildeten Ozons zu messen.

Es zeigte sich hier, dass die Ozonbildung ganz regelmäfsig zunahm nach der Länge der Zeit, innerhalb welcher das Gas elektrisirt wurde. Nahm man Eudiometer-Röhren von 2,5 Millimeter Durchmesser und 120 Millimeter Länge, die man, mit reinem Sauerstoff gefüllt, über eine Lösung von Jodkalium mit etwas Oel bedeckt brachte, so zeigte sich beim Elektrisiren alsbald eine gelbe Färbung des Jodka-

liums, und die Flüssigkeit stieg in der Röhre in dem Verhältniss der Zeitdauer des Elektrisirens; wird damit lange genug fortgefahren, so verschwindet zuletzt alles Gas. Dasselbe zeigt sich, wenn man in die mit Sauerstoff gefüllte Eudiometerröhre etwas feuchtes Jodkalium oder feuchtes Quecksilber oder eine feuchte Silberplatte bringt, die Röhre dann zuschmilzt, und nach fortgesetztem Elektrisiren unter Wasser die eine Spitze abbricht. In Röhren von 1 Millimeter Durchmesser und 95 Millimeter Länge konnte bei Anwendung von Jodkalium als absorbirende Substanz der Sauerstoff innerhalb 24 Stunden vollständig in Ozon verwandelt werden. Die fortschreitende Absorption des gebildeten Ozons im Innern der zugeschmolzenen Jodkalium oder Silber enthaltenden Röhre zeigte sich auch daran, dass die anfangs sehr glänzenden Funken nach und nach an Glanz abnahmen, dass sie zuletzt kaum mehr sichtbar waren wegen des durch die Absorption entstandenen Vacuums, und dass das Jodkalium sich braun färbte. Bei Anwendung von Silber oder Quecksilber müssen diese Metalle ein wenig feucht, dürfen aber nicht mit einer Wasserschicht bedeckt seyn. Das Silber und noch mehr das Quecksilber absorbiren das Ozon ungleich langsamer als Jodkalium. Es ist unzweifelhaft, dass hierbei der Sauerstoff nach und nach vollständig in Ozon verwandelt wird.

Die Schnelligkeit der Ozonbildung scheint von verschiedenen Umständen abzuhängen, sie findet schnell bei engen Röhren statt, und besonders bei längeren Funken; Funken von 25 Millimeter Länge bildeten in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Umständen etwa doppelt so viel Ozon als Funken von 4 — 5 Millimeter Länge. Wird vollkommen trockener Sauerstoff in zugeschmolzenen eudiometrischen Röhren, die keine absorbirende Substanz enthalten, elektrisirt, so erscheint die Ozonbildung nur bis zu einem gewissen Grad zuzunehmen, und bei fortgesetztem Elektrisiren scheint sich seine Menge eher wieder zu vermindern. Bei Anwendung von zugeschmolzenen Röhren von nur 0,8 Millimeter Durchmesser und 60 — 70 Millimeter Länge war in 12 Stunden etwa $^2/_3$ des Sauerstoffs in Ozon verwandelt; bei fortgesetztem Elektrisiren nahm die Menge ab, so dass sie nach 24 Stunden etwa $^1/_3$ betrug. Die Menge des Ozons lässt sich wieder dadurch bestimmen, dass man die Röhren unter Jodkaliumlösung abbricht, das Ozon wird schnell absorbirt. Durch besondere Versuche war festgesetzt, dass die Glaswände und die eingeschmolzenen Platindrähte, dass auch das Wasser kein Ozon absorbirt, und dass das Jodkalium für sich unter Einfluss der Elektricität nicht zersetzt wird, dass auch trockenes Sauerstoffgas in Ozon verwandelt wird, dass die Gegenwart von Flüssigkeit nicht zur Bildung des Ozons, sondern nur nothwendig ist, um die Absorption desselben durch Jodkalium, durch Quecksilber oder Silber zu vermitteln.

So wie bei dem Hindurchschlagen der elektrischen Funken durch das Gas selbst, kann Ozon auch gebildet werden, wenn eine mit Sauerstoff gefüllte zugeschmolzene Röhre zwischen die Spitzen des Ausladers gebracht wird, so dass beim Drehen der Maschine dann die Funken nur auf der Oberfläche der Glasröhre überspringen. Auch hier, obgleich der elektrische Funke nicht im Glasrohr selbst überspringt, zeigt sich Ozonbildung, indem wahrscheinlich die Elektricität durch Vertheilung wirkt (Fremy und Becquerel).

Auch bei Einwirkung von Inductionselektricität bildet sich Ozon; Fremy und Becquerel wandten zu diesen Versuchen einen Induc-

tionsapparat von Rhumkorf an, der mit zwei Bunsen'schen Elementen in Verbindung gesetzt 3 — 4 Stunden lang unausgesetzt Funken, und zwar von 3 — 4 Millimeter Länge erzeugte; folgen die Funken hier zu schnell auf einander, so können die Platindrähte der Eudiometerröhre sogar glühend werden, und dann wird das zuerst gebildete Ozon wieder zerlegt.

Baumert konnte auch durch eine rasche Aufeinanderfolge von Funken (etwa 500000 in einer Stunde), welche durch eine Inductionsspirale erhalten waren, reines und trockenes Sauerstoffgas in Ozon verwandeln; doch bildet sich nur so viel, dass in einer Stunde etwa 1 Milligramm Jod dadurch aus Jodkaliumlösung abgeschieden ward.

Das Ozon entsteht, wie Schönbein zuerst zeigte, auch unter Einfluss des galvanischen Stromes beim Zersetzen von Wasser. Wenn man reines Wasser, oder besser Wasser, dem $^1/_6$ bis $^1/_5$ reiner Schwefelsäure beigemengt ist, der Elektrolyse mittelst einer kräftigen Bunsen'schen oder Grove'schen Batterie unterwirft, unter Anwendung von Gold oder Platin als positive Elektrode, so zeigt, wenn man die Gase gesondert auffängt, das sich entwickelnde Sauerstoffgas den Geruch des Ozons, während der Wasserstoff nicht den geringsten Geruch zeigt; lässt man die Gase von beiden Polen zusammentreten, so zeigt auch das Knallgas den Ozongeruch, und dieser Geruch zeigt sich nicht blofs während der Elektrolyse selbst, sondern bleibt dem Gase auch bei längerem Aufbewahren.

Die Bildung des Ozons durch die Zerlegung des Wassers mittelst des galvanischen Stroms erfolgt nicht jedesmal, sondern sie ist abhängig von der Beschaffenheit und der Natur der positiven Elektrode, von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit und von der Temperatur der Elektrode wie der Flüssigkeit.

Die *Ozonbildung findet nur dann statt, wenn die positive Elektrode* von Gold oder Platin, und wenn ihre Oberfläche rein ist; ist der positive Pol von einem oxydirbaren Metalle, selbst von Silber, oder ist er von Kohle, so zeigt sich kein Ozon.

Die elektrolytische Flüssigkeit kann reines destillirtes Wasser seyn, oder sie kann auch reine Schwefelsäure, reine Salpetersäure oder reine Phosphorsäure oder Chromsäure enthalten, oder sie kann eine Lösung enthalten von reinem schwefelsaurem Kali oder Natron, von salpetersaurem Kali oder Natron, von phosphorsauren Natron und wahrscheinlich von verschiedenen anderen Salzen. Es bildet sich dagegen kein Ozon, wenn die Flüssigkeit Substanzen enthält, die Sauerstoff aufnehmen können, wie Salzsäure, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff oder Verbindungen von Metallen mit Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, unreine Salpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide, schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnoxydulsalze, Zinnchlorür oder überhaupt Substanzen, die im Stande sind, sich noch mit Sauerstoff leicht zu verbinden. Selbst wenn nur geringe Menge dieser Substanzen in der Flüssigkeit gelöst, oder wenn ungelöste oxydirbare Substanzen, wie Kohle, Eisenfeile in der Flüssigkeit suspendirt sind, so bildet sich durchaus kein Ozon. Auch wenn die elektrolytische Flüssigkeit oder die Elektrode erwärmt ist, zeigt sich der Geruch des Ozons nicht.

Am meisten Ozon bildet sich bei der Elektrolyse von Schwefelsäure haltender Chromsäure, hier konnte auf 10 Liter Knallgas 1 Milligramm Ozon erhalten werden; bei der Elektrolyse von Wasser, wel-

ches nur Schwefelsäure ($^1/_{10}$) enthielt, war in 150 Liter Knallgas nur 1 Milligramm Ozon oder hydrogenige Säure HO_3. (Baumert).

Die Menge des vermittelst der galvanischen Säule gebildeten Ozons ist daher verhältnissmäfsig zum unveränderten Sauerstoff immer gering, so dass beim Schütteln dieses Sauerstoffs mit Jodkaliumlösung sein Volum sich nur sehr unbedeutend und unmerkbar verringert.

Das Ozon bildet sich auch auf rein chemischem Wege, wie es zuerst Schönbein gefunden hat; so, nach seinen Angaben, bei langsamen Verbrennungen, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen; es begünstigt seinerseits natürlich umgekehrt die weitere Oxydation wesentlich. Manche Körper wenigstens, scheint es, verwandeln den Sauerstoff zuerst in Ozon, um sich damit zu verbinden. Da das chemische Ozon nur bei Gegenwart von feuchtem Sauerstoff entsteht, so ist es möglicherweise auch Wasserstoffhyperoxyd: HO_3.

Ozon kann besonders durch Einwirkung von Phosphor auf feuchte atmosphärische Luft erhalten werden. Werden Phosphorstangen mit ganz reiner Oberfläche auf den Boden einer grofsen Flasche, am besten z. B. eines Schwefelsäureballons gelegt, und dann mit Wasser von 20—30° so weit bedeckt, dass nur ein Theil des Phosphors im Wasser liegt, während ein Theil der Oberfläche desselben noch mit der Luft in Berührung ist, so fängt der Phosphor bald an zu rauchen und im Dunkeln zu leuchten; es zeigt sich, besonders schnell wenn zuweilen geschüttelt wird, um neue Flächen des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen, bald der penetrante Geruch des Ozons, der wesentlich verschieden ist vom Knoblauchgeruch des Phosphors. Nach 12 Stunden ist die Luft hinlänglich mit Ozon beladen, der Kolben wird dann umgekehrt, um Phosphor und das saure Wasser zu entfernen und die Flasche noch einige Mal mit Wasser durchgeschüttelt, um alle phosphorige Säure und Phosphorsäure fortzunehmen, worauf dann ozonhaltige Luft zurückbleibt.

Nach Marignac kann man Ozon auch so darstellen, dass man in eine Glasröhre von etwa 1 Meter Länge mehrere reine Phosphorstücke legt, und dann etwas feuchte Luft langsam hindurchleitet und das heraustretende Gas mit Wasser wiederholt wäscht. Die Ozonbildung ist um so lebhafter, je rascher der Phosphor verdampft.

Bei der Bildung des Ozons kommen nun die Bestandtheile der Atmosphäre, in welcher sich Ozon bilden soll, und die Temperatur in Betracht.

Ozon bildet sich mittelst Phosphor nur in einer feuchten, verdünnten Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei mittlerer aber nicht zu niedriger Temperatur. Die Gegenwart von Sauerstoff ist natürlich nothwendig; lässt man atmosphärische Luft zuerst über glühendes metallisches Kupfer streichen, so wird sich nachher in derselben nur dann noch Ozon bilden, wenn sie noch etwas Sauerstoff enthält, hat das Kupfer den Sauerstoff vollständig entzogen, so bildet sich auch kein Ozon mehr.

Die Gegenwart von Stickstoff ist dagegen natürlich nicht nothwendig, wie Schönbein es früher glaubte; nimmt man ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff mit 4 Vol. Kohlensäure oder Wasserstoff, so erfolgt die Ozonbildung sehr leicht; aber nicht in reinem Wasserstoff oder in reinem Kohlensäuregas. In einem Gemenge von Sauerstoff und Was-

serstoff ist die Ozonbildung sehr lebhaft; der Phosphor leuchtet sehr stark; er erhitzt sich nach und nach, und seine Temperatur kann leicht bis zum Entzünden steigen, wodurch sich dann das Knallgas natürlich auch entzünden würde.

In reinem Sauerstoffgas von gewöhnlichem Atmosphärendruck und bei gewöhnlicher Temperatur bildet Phosphor bei Gegenwart von Wasser kein Ozon, so wie man aber das Gas auf 24 — 30° erwärmt, so zeigt sich alsbald das Leuchten des Phosphors und dann fängt auch sogleich die Bildung von Ozon an, und bei + 36° ist diese sehr lebhaft. Nimmt man den Sauerstoff von gewöhnlicher Temperatur und verdünnt ihn unter der Luftpumpe, bis das Volum etwa auf das Vierfache sich vermehrt hat, so tritt, wie in der atmosphärischen Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Leuchten und alsbald die Ozonbildung ein.

Bei 0° findet auch im verdünnten Sauerstoff ohne besondere Einflüsse keine Ozonbildung statt, sogleich aber bei Einwirkung von Elektricität wenn man z. B. den Phosphor in eine elektrische Atmosphäre bringt, indem er auf einer passenden Unterlage, die mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht, in die Nähe eines geladenen Conductors einer Elektrisirmaschine gebracht wird; es zeigt sich dann selbst unter 0° sogleich das Leuchten und dabei wieder die Ozonbildung. Bringt man Phosphor in Berührung mit Platinschwamm oder Platinmohr oder mit schwammigem Silber, so tritt die Ozonbildung und das Leuchten des Phosphors selbst schon bei — 5° bis — 6° ein.

In ganz trockener Luft findet mittelst Phosphors nur eine schwache Ozonbildung statt; indem derselbe sich schnell mit einer festen Oxydschicht bedeckt, die die weitere Wirkung des Sauerstoffs verhindert, hört die Ozonbildung bald auf.

Manche fremde Körper können, selbst wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, die Ozonbildung in Luft durch Phosphor ganz verhindern, so salpetrige Säure, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, überhaupt oxydirbare Körper. Es ist ja schon längst bekannt, dass dieselben Gase auch das Leuchten des Phosphors in Luft verhindern.

Ebenso ist es eine längst bekannte, aber nicht erklärte Thatsache, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck nicht leuchtet, und dass das Leuchten erst bei Verdünnung, sey es durch Verminderung des Drucks, sey es durch Hinzufügung eines indifferenten Gases, eintritt; demnach scheint allerdings ein Zusammenhang zwischen dem Leuchten des Phosphors und der Ozonbildung stattzufinden; denn alle dieselben Umstände, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, hindern auch die Bildung von Ozon, und die Ozonbildung zeigt sich, nach Schönbein, sogleich, wenn der Phosphor angefangen hat zu leuchten, und um so stärker, je stärker er leuchtet. Eine Ursache dieses Zusammenhangs oder worin dieser besteht, wissen wir freilich nicht.

Das mittelst Phosphor dargestellte Ozon muss durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von den Dämpfen des Phosphors und der phosphorigen Säure befreit werden. Man kann auch noch ein Stück kohlensaures Ammoniak in eine solche Atmosphäre bringen, bis die Luft ammoniakalisch reagirt; wird sie dann mit Wasser gewaschen, so zeigt sie noch alle Eigenschaften des Ozons; die dem Ozon zugeschriebenen Wirkungen konnten also nicht, wie man früher behauptet hat, durch

geringe Mengen Phosphorsäure und phosphoriger Säure bedingt seyn.

Nach Schönbein's Angaben konnte er mittelst 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. Sauerstoff in Ozon verwandeln; nach einer früheren Angabe konnte er mit 1 Grm. Phosphor durch Schütteln mit Luft und Indiglösung 660 Grm. dieser Lösung entfärben, welche Menge nach seiner Angabe 20 Grm. guten Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe würde erfordert haben. Die 660 Grm. Jndiglösung brauchten bei Zusatz von Salzsäure 1,1 Grm. chlorsaures Kali zur Entfärbung, in welcher Menge 0,43 Grm. Sauerstoff enthalten ist; 1 Grm. Phosphor musste also 0,43 Grm. Ozonsauerstoff gebildet haben (Schönbein). Durch Schütteln der ozonhaltenden Luft von zwei Schwefelsäureballons mit einer Lösung von 5 Grm. Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) konnte Schönbein dieses vollständig in Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) verwandeln.

Durch Aufhängen eines Silberblättchens in mit ozonisirter Luft gefüllte Ballens konnte er diese in 4 — 5 Stunden entozonisiren, und im Laufe von einigen Wochen so 10 und selbst über 20 Gramme Silberhyperoxyd darstellen.

Ozon entsteht auch wahrscheinlich bei langsamer Verbrennung des reinen Aethers. Wird in eine grofse lufthaltende Flasche etwas Aether gebracht und umgeschüttelt, um die Luft mit Aetherdampf zu sättigen, und wird dann in das Gemenge eine mäfsig erwärmte Platindrahtspirale gebracht, so zeigt sich an dieser im Dunkeln bald ein leichter bläulicher Schein, die Spirale leuchtet hier ähnlich wie Phosphor, ohne zu glühen. Der Aether verbrennt dabei langsam, und die Luft zeigt jetzt den Geruch und alle chemische Eigenschaften einer ozonhaltenden Atmosphäre; es zeigt sich hier jedoch der Unterschied, dass der Geruch des Ozons beim Waschen mit Wasser eher verschwindet, und dass Platin in dieser Atmosphäre indifferent bleibt, statt sich elektronegativ zu polarisiren; wie Schönbein annimmt, hängt dies möglicherweise davon ab, dass in dieser Atmosphäre neben Ozon vielleicht Aldehyd oder ein anderes Oxydationsproduct des Aethers ist, welches die negative Polarisation des Ozons neutralisirt.

Das Ozon bildet sich, nach Schönbein's Angaben, auch beim Verbrennen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und ähnlichen Gasen; an der Spitze dieser Flammen erleidet Jodkaliumkleister wenigstens dieselbe Veränderung wie durch Ozon; wenn nun Schönbein daraus die Möglichkeit folgert, dass die oxydirende Wirkung der Spitze der Löthrohrflamme durch das an der Spitze der Flamme zuerst sich bildende Ozon hervorgebracht und bedingt werde, so ist dies wohl zu weit gegangen, wir können uns die Oxydation hier durch den heifsen Sauerstoff auch ohne Ozon wohl erklären.

Ozon bildet sich, nach Schönbein's Ansichten, wahrscheinlich bei allen oder bei fast allen langsamen Verbrennungsprocessen, so beim Athmen, beim Verwesen stickstofffreier und stickstoffhaltender Körper; er hält es namentlich für möglich, dass das Leuchten von faulem Holz mit Ozonbildung zusammenhänge, dass überhaupt in der Regel die Oxydation bei niederer Temperatur von Ozonbildung begleitet ist, welches Ozon seinerseits die Oxydation wieder begünstige, dass der Bildung von salpetersauren Salzen bei Verwesung stickstoffhaltender Substanzen Ozonbildung vorausgehe, und das Ozon erst die Salpeterbildung veranlasse. So lange dies nur Vermuthungen und Behauptungen

sind, ohne wirkliche zuverlässige Beobachtungen und Thatsachen, haben sie nur untergeordneten Werth; es verdient jedoch dieser Gegenstand alle Beachtung.

Das Ozon ist besonders ausgezeichnet durch seinen eigenthümlichen Geruch, der sich an der Elektrisirmaschine, sowie nach Blitzschlägen bemerkbar macht; Luft, welche nur $^1/_{1000000}$ Ozon enthält, soll den Geruch noch in merkbarem Grade zeigen. Daraus ergiebt sich, wie wenig Ozon unsere gewöhnliche Atmosphäre enthält. Wird ozonhaltende Luft auf 250—300° erhitzt, so wird das Ozon vollständig zerstört, und aller Ozongeruch verschwindet. Sehr charakteristisch ist die Eigenschaft des Ozons, Metalle negativ zu polarisiren, besonders Platin und Gold, weniger Kupfer, vielleicht auch Silber. Eine ozonhaltende Atmosphäre verhält sich ebenso wie eine Luft, die etwas Chlor oder Brom enthält. Taucht man einen Streifen von Gold oder von Platin in eine Ozonatmosphäre, so zeigt das Metall sich oft in wenigen Secunden negativ polarisirt, d. h. es hat die Eigenschaft erhalten, mit einem gewöhnlichen Gold- oder Platinblech in reines oder saures Wasser getaucht, einen Strom zu erregen, zu welchem das in Ozon getauchte und negativ polarisirte Metall sich als Kathode verhält; wird das galvanische Element mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so findet eine Ablenkung der Nadel im negativen Sinne statt, welche Ablenkung, selbst wenn der Metallstreifen nur 5 Secunden in der Ozonatmosphäre war, zuweilen so stark ist, dass die Nadel ganz im Kreise herum getrieben wird.

Die Polarisation von Platin und Gold erfolgt leicht, wenn man die reinen Metallstreifen bei gewöhnlicher Temperatur der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahts, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, auf die Entfernung von etwa 1 Zoll gegenüber hält, und ebenso wenn man ihn in ozonhaltenden Sauerstoff bringt, der durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wird.

Wird feuchter Phosphor in eine lufthaltende Flasche gebracht, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald der eigenthümliche bekannte Knoblauchgeruch, ein Geruch, der wesentlich verschieden von dem des Ozon ist. Taucht man in den Ballon, sobald der Knoblauchgeruch sich hinlänglich stark zeigt, einen Gold- oder Platinstreifen, so wird dieser jetzt positiv polarisirt. Ist die Temperatur der Luft hierbei 0° oder wenige Grade darüber, so bleibt diese positive Polarisation wenigstens einige Zeit gleich. Ist die Temperatur der Luft etwas höher, etwa 12° bis 16°, so nimmt die positive Polarisation der Metalle bald ab, und zeigt in kurzer Zeit den Volta'schen Indifferenzpunkt, bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern wird bald und sehr merkbar elektronegativ. Dabei ändert sich zugleich der Geruch der Luft, indem mit der negativen Polarität an die Stelle des Knoblauchgeruchs auch der eigenthümliche Ozongeruch tritt, der vollkommen identisch mit dem ist, wie er sich bei dem auf elektrischem Wege gebildeten Ozon zeigt.

Damit Platin- und Goldblech sich in ozonhaltender Atmosphäre polarisiren, müssen die Oberflächen vollkommen rein seyn und die gewöhnliche Temperatur haben, die dünnste Feuchtigkeitsschicht hindert die Polarisation, heifses Gold- und Platinblech polarisiren sich auch nicht, und zerstören sogar den Ozongeruch.

Im Ozon negativ polarisirtes Metallblech verliert diese Polarisation

an der Luft langsam; wird es in Wasserstoffgas getaucht, so wird es schnell depolarisirt, bei längerem Eintauchen sogar positiv polarisirt.

Die Eigenschaft des Ozons, Gold und Platin in bemerkbarer Weise negativ zu polarisiren, dient uns als Erkennungsmittel für Ozon; wie angegeben besitzt die durch langsames Verbrennen von Aether erhaltene Atmosphäre diese Eigenschaft nicht; ob nur durch Beimengung eines elektrisch entgegengesetzten Körpers oder aus anderen Ursachen ist nicht erwiesen.

Das Ozon soll nach Osann's zweifelhafter Angabe etwas leichter seyn als gewöhnlicher Sauerstoff; ein Cubikcentimeter wiegt, nach Osann, nur 0,0013 Gramme, während 1 Cubikcentimeter gewöhnlicher Sauerstoff nach vielfachen Versuchen 0,0014 wiegt; ein einzelner in jeder Beziehung sehr unvollkommener Versuch kann schon deswegen gar nicht in Betracht kommen, weil Osann glaubt, Ozon durch Erhitzen von Bleihyperoxyd erhalten zu haben, während nach allen anderen Erfahrungen Ozon bei höherer Temperatur zerstört wird.

Das Ozon hat in vieler Hinsicht mit den Halogenen, namentlich mit dem Chlor, grofse Aehnlichkeit, auch darin, dass es, nach Schönbein, in gröfserer Menge eingeathmet, giftig wirkt, zunächst wahrscheinlich catarrhalische Affectionen veranlasst, ja man will bemerkt haben, dass wenn die atmosphärische Luft ozonreicher ist, sich auch häufiger catarrhalische Krankheiten zeigen.

Ozon wird nicht von Wasser, noch von kaustischem Ammoniak, von Barytwasser, von Schwefelsäure, oder von trockenem Chlorcalcium absorbirt.

Das Ozon zeichnet sich besonders durch seine energisch oxydirenden Wirkungen aus; es oxydirt viele Körper, die sich gegen gewöhnlichen Sauerstoff bei mittlerer Temperatur indifferent verhalten, augenblicklich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und es bilden sich hier oft höhere Oxyde, als sie sonst bei Oxydation des Körpers mit freiem Sauerstoff entstehen; diese oxydirende Wirkung durch Ozon zeigt sich häufig noch energischer im directen Sonnenlicht als im Tageslicht. In allen Fällen, wo eine Ozon haltende Atmosphäre mit einem oxydirbaren Körper zusammenkommt; verschwindet daher schnell der Geruch des Ozons unter Oxydation dieses Körpers. Die grofse Neigung des Ozons, andere Körper zu oxydiren, ist natürlich die Ursache, dass freies Ozon sich nicht lange in der Atmosphäre halten kann, ebenso wenig wie Chlor oder andere Körper, die schon bei gewöhlicher Temperatur grofses Vereinigungsstreben zeigen. Die Oekonomie der Natur macht es nothwendig, dass der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft in einem Zustande ist, in welchen er sich nicht so leicht mit anderen Körpern verbindet, weil er sonst schnell aufgezehrt seyn würde.

Es ist sehr möglich, wie Schönbein angiebt, dass wie bei langsamen Verbrennungen, so auch in den Fällen, wo wir die Oxydation dem *status nascens* zuschreiben, eine Ozonbildung und Oxydation durch Ozon im Spiele ist; es ist möglich, dass auch in anderen Fällen, wo wir sehen, dass der sogenannte *status nascens* eigenthümliche Erscheinungen hervorbringt und Verbindungen von solchen Körpern veranlasst, die sonst sich direct nicht verbinden, die Ursache hier in allotropischen Modificationen des einen oder des anderen der Körper liegt.

Alle oxydirbaren Körper nehmen aus einer ozonhaltenden Atmosphäre das Ozon vollständig fort, der Ozongeruch verschwindet und

es haben sich Oxyde gebildet. Phosphor wird dabei nach und nach zu Phosphorsäure oxydirt, Arsen und arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff werden zu Schwefelsäure. Kohle absorbirt das Ozon sehr rasch und vollständig; es ist nicht angegeben, ob sich hier Kohlensäure oder ein anderes Product bildet.

Wird mit einer Jodlösung getränktes Papier einer ozonhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, so bleicht es sich schnell, es reagirt aber nicht sauer, und wird in Berührung mit oxydabeln Körpern sogleich wieder braun, so durch Phosphor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Jodwasserstoff, dann durch Metalle wie Zink, Zinn u. s. w., durch leicht höher oxydirbare Metalloxyde, Zinnoxydul, Bleioxyd, dann durch Schwefelblei und ähnliche Verbindungen.

Wird Bromwasser mit Ozon geschüttelt, so wird die Flüssigkeit wasserhell, reagirt nicht sauer und bleicht leicht Lackmus und Indigo.

Chlorwasser verhält sich ähnlich wie Bromwasser. Der Umstand, dass das Product nicht sauer reagirt, und die Aehnlichkeit des Ozons mit Chlor, Brom und Jod veranlasst Schönbein zu der Annahme, dass sich hierbei eine Verbindung von Ozon mit einem der Halogene bilde, analog den Verbindungen derselben unter einander.

Wird Kalilauge mit Ozon geschüttelt, so absorbirt sie dasselbe, es bildet sich, nach Schönbein, ein Hyperoxyd, und nach ihm hat die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, nach der Neutralisation mit Schwefelsäure, Jodkaliumkleister zu bläuen, Indigo, Lackmus und andere Farbstoffe zu zerstören. Untersalpetersäure wird durch Ozon sogleich zu Salpetersäure; indem Schönbein das Ozon als Wasserstoffhyperoxyd betrachtete, nahm er an, dass Untersalpetersäure (NO_4) sich einfach mit Ozon (HO_2) zu Salpetersäure (nach ihm $NO_4 + HO_2$) vereinige.

Bei Gegenwart von starken Basen, wie Kalihydrat, Kalkmilch und dergl., wird das reine Stickstoffgas der Atmosphäre durch Ozon zu Salpetersäure oxydirt; indem Schönbein 3000 Liter ozonisirte Luft mit Kalkmilch schüttelte, konnte er 5 Grm. Salpeter darstellen. Wenn diese Menge auch verhältnissmäfsig gering ist, so zeigt sie unzweifelhaft die Möglichkeit der Salpeterbildung ohne Mitwirkung des Stickstoffs thierischer Substanzen, wobei man sich der noch unerklärten Salpeterbildung an manchen Localitäten, so in den Salpeterhöhlen Ceylons erinnert. Wenn sich nun auch, nach seinen Versuchen, ohne thierischen Stickstoff Salpeter bilden kann, so fragt sich doch, ob Schönbein das Recht hat, umgekehrt zu folgern, dass bei der Salpeterbildung und bei der Verwesung überhaupt sich immer zuerst Ozon bilde, und dass dieses sowohl die Salpeterbildung aus dem Stickstoff der Atmosphäre wie aus den thierischen Substanzen veranlasse.

Die Ursache, dass Heller im kohlensauren Kali, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, Salpetersäure fand, liegt, nach Schönbein, auch darin, dass sich diese Säure unter Einfluss der Base und des atmosphärischen Ozons erst gebildet hat.

Durch Elektrolyse von Wasser mit Schwefelsäure und Chromsäure bildet sich, obgleich seine absolute Menge gering ist, doch so viel Ozon, dass es mit Ammoniak weifse Nebel von salpetersaurem Ammoniak bildet (Baumert).

Chlorkalium wird von Ozon unter Abscheidung von Chlor und Bildung von Aetzkali zersetzt (Baumert).

Wird eine Lösung von Chlorkalium mit so viel Schwefelsäure

versetzt, dass gerade alle Salzsäure frei wird, also auf 3 Thle. Chlorkalium 2 Thle. Schwefelsäurehydrat, so bildet sich bei der Elektrolyse dieser Flüssigkeit unter Einfluss des ozonisirten Sauerstoffs zuerst Chlorsäure und bei fortgesetzter Einwirkung Ueberchlorsäure, die beim Verdampfen in Verbindung mit Kali sich abscheidet (Kolbe).

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Jodkaliums gegen Ozon. Geschmolzenes wasserfreies Jodkalium absorbirt nach Fremy und Becquerel, das Ozon nicht, und wird auch nicht dadurch zersetzt, so wie aber selbst die geringste Menge Feuchtigkeit hinzukommt, so scheidet sich gleich unter Bräunung Jod ab, und bei Gegenwart von Stärkemehl bildet sich blaues Jodstärkemehl. Wegen dieser Reaction hat Schönbein den Jodkaliumkleister, einen dünnen Stärkemehlkleister mit Jodkaliumlösung versetzt, als Reagens auf Ozon gebraucht, namentlich in der Form von Reagenspapier, indem er mit diesem Jodkaliumkleister Papier überzieht. Bei Gegenwart von Ozon wird dieses Papier sogleich durch Bildung von Jodstärkemehl blau. Man hat diese Bläuung der Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure oder anderen Säuredämpfen der Atmosphäre zugeschrieben; Schönbein hat aber gezeigt, dass reines Jodkalium, welches ganz frei ist von jodsaurem Kali bei Zusatz verdünnter Säuren, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure, Stärkemehl nicht bläut, und dass es selbst bei Einwirkung von reinen Salpetersäuredämpfen Stärkemehl nicht so bläut, wie Ozon. Das Jodkalium enthält aber, nach Schönbein, sehr häufig eine Spur von jodsaurem Kali, und dies ist immer der Fall, wenn es an der Luft geschmolzen war; wird daher krystallisirtes Jodkalium, welches bei Zusatz von verdünnter Säure Stärkemehl nicht bläut, nur an der Luft geschmolzen, so wird es jetzt diese blaue Färbung zeigen; ähnlich verhalten sich, nach Schönbein, Jodzink und Jodeisen unter Einwirkung des atmosphärischen Ozons; es ist hier jedoch möglich, dass schon gewöhnlicher Sauerstoff ($O\beta$) in der Hitze diese Oxydation bewirkt.

Dass die Bildung von Jodstärkemehl bei Einwirkung von Ozon, welches mittelst Elektricität dargestellt ist, nicht der zersetzenden Einwirkung des elektrischen Stromes selbst auf das Jodkalium zuzuschreiben sey, haben Fremy und Becquerel nachgewiesen, denn nach ihren Versuchen wird Jodkalium in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Wasserstoff durch den elektrischen Funken nicht zersetzt.

Die Wirkung des Ozons auf Jodkalium ist wieder rein oxydirend; indem das feuchte oder gelöste Salz in Ozon sich augenblicklich oxydirt, wird es schwach bräunlich durch Abscheidung von wenig Jod; indem sich nämlich zuerst etwas jodsaures Kali bildet, zersetzt sich dieses durch den Ueberschuss von Jodkalium, und unter Einfluss der Kohlensäure der Luft scheidet sich etwas Jod ab. Bei fortgesetzter Einwirkung des Ozons wird das Jodkalium weiter oxydirt, und man erhält zuletzt neben wenig freiem Jod ein Gemenge von jodsaurem Kali mit wenig kohlensaurem Kali (Marignac. Schönbein).

Nach Baumert zersetzt das Ozon das Jodkalium unter Bildung von Aetzkali und Abscheidung von Jod; diese letzteren beiden wirken wieder auf einander unter Bildung von jodsaurem Kali und Jodkalium, welches letztere durch weitere Einwirkung von Ozon wieder zersetzt wird; wird das so erhaltene Gemenge von jodsaurem Kali und Jodkalium mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine Quantität Jod ab, die dem Sauerstoff, welcher in dem angewandten Ozon (HO_3) mehr als in

dem durch Zersetzung desselben resultirendem Wasser enthalten ist, äquivalent ist, nämlich 2 Aeq.; hierauf hat Baumert eine Methode gegründet, die Zusammensetzung der Ozons zu ermitteln [1]).

Die Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon erfolgt namentlich auch viel schneller im Sonnenlicht als im Tageslicht, aber bei länger fortdauernder Einwirkung des Lichts wird der durch Einwirkung von Ozon gebläute Jodkaliumkleister wieder entfärbt; bei erneuter Einwirkung von Ozon wird er wieder blau, am Licht wieder entfärbt und so einige Zeit abwechselnd fort, bis zuletzt das gebleichte Jodstärkemehl im Ozon nicht mehr blau wird, wahrscheinlich durch vollständige Oxydation des Jodkaliums zu jodsaurem Kali, oder wie Schönbein meint, durch Verwandlung der Stärke, was durch Zusatz von neuer Stärke hätte geprüft werden können.

Feuchtes oder gelöstes Jodkalium kann, weil es Ozon sogleich absorbirt, benutzt werden, um dieses von gewöhnlichem Sauerstoff zu trennen, und da Jodkaliumkleister sich in einer ozonhaltenden Atmosphäre bei gleich lang dauernder Einwirkung um so tiefer färbt, je gröfser der Ozongehalt ist, so wollen Schönbein und Osann hierdurch auch den relativen Gehalt der Luft an Ozon bestimmen, indem sie sich zuerst eine Farbenscala darstellen. Andere Jodmetalle verhalten sich wie Jodkalium.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wird in Ozon schnell zu Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz); hängt man die ganzen Krystalle des gelben Salzes in die Ozonatmosphäre, so werden sie von Aufsen nach Innen allmälig roth. Ebenso bildet sich beim Schütteln der Lösung des gelben Salzes mit Ozon das rothe Salz. Schönbein konnte durch die ozonisirte Luft von 2 Schwefelsäureballons, in denen die Luft 12 Stunden mit Phosphor in Berührung gewesen war, 5 Grm. gelbes Blutlaugensalz vollständig in rothes verwandeln. Metalle wie Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber werden augenblicklich durch Ozon oxydirt, und zerstören dadurch den Geruch des Ozons; dieses lässt sich daher auf elektrolytischem Wege nicht erhalten, wenn man eines der genannten Metalle als Elektrode anwendet oder nur in das zu elektrolysirende Wasser bringt. Hierbei gehen die Metalle meistens in die höchsten Oxyde, die sie bilden können, über.

Nicht alle Metalle werden hierbei gleich schnell oxydirt, so oxydirt sich namentlich Arsenmetall ungleich schneller als Antimonmetall, und man kann daher Ozon anwenden, um beide Metalle von einander zu unterscheiden. Wird ein Metallspiegel von Arsen in eine stark ozonisirte Atmosphäre getaucht, so wird der Fleck schon in einigen Minuten unsichtbar, einen sauren Fleck von Arsensäure hinterlassend. Antimonflecken verschwinden ungleich langsamer, die Oxydation erfordert mehrere Tage, und wenn der Spiegel etwas cohärenter ist, erfolgt sie selbst in Wochen noch nicht ganz; es bildet sich hierbei meistens Antimonoxyd. Die Reaction ist die gleiche bei auf elektrischem wie auf chemischem Wege dargestelltem Ozon (Schönbein). Das Verfahren von Cottereau, durch in feuchter Luft verdampfenden Phosphor Antimon und Arsen zu unterscheiden, beruht immer auf der Bildung von Ozon.

Trockenes oder mit Wasser bedecktes Quecksilber absorbirt das Ozon nicht, wird es aber etwas befeuchtet, so nimmt es das Ozon leicht

[1]) Annal. der Phys. und Chem. LXXXIX, S. 38.

auf, es wird auf der Oberfläche gelblich, wie schon van Marum beim Elektrisiren des feuchten Quecksilbers in reinem Sauerstoff bemerkte. Hiermit hängt vielleicht die Erscheinung zusammen, dass Quecksilber in gut verschlossenen lufthaltenden Gläsern bei wiederholter Einwirkung von Sonnenlicht sich nach und nach mit einer röthlichgelben Oxydhaut bedekt.

Feuchtes Silber sowohl in schwammigem Zustand durch Reduction von Silber auf nassem Wege, oder durch Erhitzen von essigsaurem Silberoxyd erhalten, wie auch als Silberblech angewendet, absorbirt das Ozon leicht, und verwandelt sich auf der Oberfläche in braunes Silberhyperoxyd. Schönbein konnte in mit Phosphor ozonisirter Luft in einigen Wochen 20 Grm. Silberhyperoxyd darstellen und fand seine Zusammensetzung zu AgO_2 (87 Thle. Silber, 13 Thle. Sauerstoff). Die Absorption des Ozons durch Silber kann auch benutzt werden, um Ozon von gewöhnlichem Sauerstoff zu trennen.

Platin und Gold oxydiren sich im Ozon nicht, sondern werden darin nur negativ polarisirt.

Auch leichter oxydirbare Metalloxyde wie Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinnoxydul u. s. w., wie fast alle nicht leicht höher oxydirbare, wie Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w., werden durch Ozon höher oxydirt und in Hyperoxyde verwandelt.

Wird eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Manganoxydul mit ozonhaltender Luft geschüttelt, so bildet sich bald braunes Hyperoxydhydrat.

Mit einer Mangansalzlösung *getränktes Papier wird in Luft*, die durch Phosphor ozonisirt ist, wie im elektrischen Lichtbüschel und überhaupt in ozonhaltender Luft braun. Bei Einwirkung von schwefliger Säure oder von salpetriger Säure wird das braune Hyperoxyd wieder zu farblosem *Oxydulsalz reducirt*. Manganoxydulsalzlösung lässt sich daher zu einer sympathetischen Dinte gebrauchen, indem die für sich farblosen Schriftzüge in Ozon braun werden, durch schweflige oder salpetrige Säure aber schnell wieder verschwinden. Aber auch schon an der Luft bleichen die Schriftzüge allmälig ab und verschwinden endlich, wahrscheinlich weil das Papier hier desoxydirend wirkt. — Die braune Färbung zeigt sich noch bei sehr grofser Verdünnung der Mangansalzlösung. Nach Schönbein zeigt sie sich z. B. noch, wenn das Papier mit einer verdünnten Lösung von manganhaltendem Zinkvitriol getränkt wird, der nur $^1/_{1000}$ Mangan enthält.

Wird Phosphor zur Bildung von Ozon statt mit Wasser, mit der Lösung von einem Manganoxydulsalz zusammengebracht, so wird diese schön colombinroth, indem sich nach Schönbein's Angabe hier Uebermangansäure bildet.

Fein vertheiltes Bleioxydhydrat wird durch Ozon zu braunem Hyperoxyd. Wird Bleioxydhydrat auf Papier gestrichen, oder dieses mit basisch essigsaurem Bleioxyd getränkt, so wird es in Ozon zuerst gelb, dann roth und zuletzt braun durch Bildung von Bleihyperoxyd. Ein zuerst in Bleilösung, dann in Schwefelwasserstoff getauchtes und dadurch geschwärztes Papier wird in Ozon unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd gebleicht. Ebenso verhalten sich andere Metallsulfide, Schwefelkupfer, Schwefelarsen, Schwefelquecksilber.

Organische Körper oxydiren sich in Ozon aufserordentlich leicht, und zerstören dadurch seinen Geruch, so Holz, Stroh, Stärkemehl, Hu-

mus, Weingeist und namentlich die Pflanzenfarbstoffe. Das Ozon zerstört namentlich auch Kautschuk, selbst den vulcanisirten (Baumert).

So wie das Ozon die Verwesung und langsame Verbrennung überhaupt, so soll es namentlich auch die Bildung von Aldehyd und Essigsäure aus Weingeist vermitteln. Wenn diese Angabe bis jetzt auch nur eine noch zu beweisende Vermuthung ist, so verdient jedenfalls das Verhalten auch der Essighefe gegen Luft untersucht zu werden, ob diese vielleicht die Fähigkeit hat, auf den Sauerstoff ozonisirend zu wirken, und dadurch die Oxydation des Weingeistes zu Essigsäure veranlasst.

Das Ozon bleicht Lackmus, ohne es vorher zu röthen und ohne es gelb zu färben; selbst Indigolösung wird durch Ozon entfärbt. Die Menge der entfärbten Indigolösung kann zur Messung der Ozonmenge dienen; Schönbein hat damit die bleichende Wirkung des ozonisirten Terpentinöls bestimmt (s. weiter unten).

Es ist bekannt, dass das Guajacharz der Officinen sich an der Luft nach und nach blau färbt; nach Schönbein ist dies eine Wirkung des atmosphärischen Ozons und die Bläuung tritt, nach ihm, schneller als an der atmosphärischen Luft, in künstlicher ozonhaltender Luft ein; er betrachtet diese Reaction als besonders charakteristisch für Ozon, er wendet daher Guajactinctur als Reagens darauf an. Zur Darstellung der Tinctur wird 1 Thl. Guajacharz in 30 Thln. Alkohol von 90 Grad gelöst; beim Gebrauch wird diese Lösung meistens noch verdünnt, indem man zu 1 Grm. Weingeist einige Tropfen der Lösung setzt. Diese Flüssigkeit wird in ozonhaltiger Luft schnell blau, sie verliert diese Farbe aber nach und nach an atmosphärischer Luft; von Neuem mit Ozon zusammengebracht, wird sie wieder blau und entfärbt sich auch, jedoch langsamer, wieder. Durch wiederholtes Färben und Entfärben verliert die Lösung endlich die Fähigkeit, durch Ozon wiederum gebläut zu werden. *Die durch Ozon hervorgebrachte blaue Färbung der Guajactinctur* wird auch durch Berührung mit manchen Metallen oder mit leicht oxydirbaren Stoffen wie Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Zinn, Zink, Kadmium, ebenso durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Eisenoxydulsalze u. s. w. aufgehoben.

Es giebt dagegen auch viele andere Körper, welche ähnlich wie Ozon die Guajactinctur blau färben, hierher gehören namentlich Untersalpetersäure, Chlor, Brom, die Hyperoxyde von Mangan und Blei, und die durch diese Körper gebläute Tinctur wird nach und nach von selbst wieder gelblich, durch neuen Zusatz derselben Körper aber wieder blau, dann wieder entfärbt und so abwechselnd, bis sie endlich durch weiteren Zusatz der Körper nicht mehr blau wird.

Es muss hier weiter noch sogleich erwähnt werden, dass auch die Metalle, Quecksilber, Silber, Gold und Platin (s. weiter unten) die Guajactinctur blau färben, dass diese Färbung namentlich auch noch entsteht durch Eisenchlorid, Kupferchlorid, durch saures chromsaures oder durch übermangansaures Kali, durch Ferridcyankalium, durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

Auch thierische Stoffe zeigen sich leicht oxydirbar durch Ozon, so Eiweifs, namentlich Blut; wird in eine ozonhaltende Flasche etwas dieser Körper gebracht, so verschwindet der Ozongeruch augenblicklich.

Alle diese Erscheinungen nun zeigen, dass das Ozon ein eigenthümlicher Körper ist, der in hohem Grade oxydirend wirkt. Da reiner Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt werden kann (Fremy und

Becquerel), und da bei seiner Einwirkung auf andere Körper nur Oxyde erhalten werden, da er beim Glühen auch wieder vollständig in Sauerstoff übergeht, so kann das Ozon nichts anders als Sauerstoff seyn, Sauerstoff, der in seinen Eigenschaften wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen ist, und dagegen grofse Aehnlichkeit mit Chlor einerseits, sowie andererseits mit den Hyperoxyden hat, also ein allotropischer Sauerstoff. Die Aehnlichkeit des Ozons mit Chlor zeigt sich darin, dass beide Gold und Platin sehr kräftig negativ polarisiren, dass beide sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod, mit Phosphor und mit Metallen verbinden, dass sie auf manche Körper besonders energisch oxydirend schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken, so oxydiren sie arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure; dass sie Schwefelwasserstoff und andere Wasserstoffverbindungen zersetzen unter Bindung des Wasserstoffs, sie zersetzen weiter Jod- und Bromkalium, Ferrocyankalium; sie verwandeln manche Metalloxyde in Hyperoxyde, sie zerstören Pflanzenfarben, und beide erregen beim Einathmen catarrhalische Affectionen.

Das Ozon soll sich auch wie Chlor direct mit organischen Körpern vereinigen, so zeigt sich beim langsamen Verbrennen von Aether oder Weingeist in der Luft ein eigenthümlicher stechender Geruch (Lampensäure?); dieser soll, nach Schönbein's noch zu beweisender Angabe, davon herrühren, dass sich eine Verbindung von Ozon mit Aetherin bildet. Auch beim Zusammenbringen von ölbildendem Gas, aus Weingeist und Schwefelsäure, mit Ozon soll dieselbe Verbindung entstehen, die Schönbein auch Elaylozon nennt. Diese Verbindung ist ganz problematisch.

Früher meinte Schönbein, auch das Aldehyd ($C_4H_4O_2$) könne als Acetylozon (Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd identisch genommen) angesehen werden $= C_4H_3 + HO_2$; eine solche Zusammensetzung lässt sich wohl aus der Formel herausrechnen, es spricht aber das Verhalten des Aldehyds als eines leicht oxydirbaren Körpers sehr dagegen.

Auch mit den Hyperoxyden hat das Ozon in seinem chemischen Verhalten grofse Aehnlichkeit, und da diese häufig durch Einwirkung des Ozons entstehen, so ist Schönbein geneigt, sie für Ozonverbindungen anzusehen. Er nimmt aber dabei an, dass die Hyperoxyde einen Theil gewöhnlichen Sauerstoff in Verbindung enthalten; nur den Theil, den sie leichter abgeben, betrachtet er als Ozonsauerstoff, und bezeichnet ihn mit $\overset{\circ}{O}$; Bleihyperoxyd PbO_2 bezeichnet er daher $PbO\overset{\circ}{O}$, Silberhyperoxyd $AgO_2 = AgO\overset{\circ}{O}$; Uebermangansäure, $Mn_2O_7 = 2(MnO_2) + 3\overset{\circ}{O}$; Salpetersäure wäre $NO_4\overset{\circ}{O}$; Chromsäure $Cr_2O_3 + 3\overset{\circ}{O}$. Nach dem jetzigen Stande unserer Erfahrungen liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass auch in den Verbindungen noch verschiedenartiger Sauerstoff enthalten seyn kann, dass in manchen Verbindungen der gewöhnliche Sauerstoff, in anderen Verbindungen Ozon-Sauerstoff enthalten sey, oder dass in einigen Verbindungen ein Theil des Sauerstoffs gewöhnlicher $O\beta$ ist, ein anderer als Ozon $O\alpha$ vorhanden sey.

Früher hatte Schönbein, das Ozon für Wasserstoffhyperoxyd nehmend, Salpetersäurehydrat $NO_5.HO$ als Untersalpetersäure-Ozon $NO_4 + HO_2$ bezeichnet, das Schwefelsäurehydrat als schwefligsaures Ozon $SO_2 + HO_2$. Osann hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass

der Ozon-Sauerstoff ein nur $^3/_4$ so grofses Aequivalenten-Gewicht habe, als der gewöhnliche Sauerstoff, also $O = 100$, $\mathring{O} = 75$. Zuerst leitete Osann ozonisirte Luft durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, er erhielt daraus einen gelblichen Niederschlag, der, nach ihm, 94,85 Proc. Blei in 100 Thln. enthält, während im gewöhnlichen Bleioxyd 92,16 Proc. Blei enthalten sind. — Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in überschüssigem Ammoniak scheidet sich beim Hindurchleiten von ozonisirter Luft ein schwarzer Niederschlag ab, der 97,3 Proc. Silber enthalten soll. In diesen beiden Verbindungen müsste danach auf 1 Aeq. Blei (1294) oder 1 Aeq. Silber (1350) nur 75 Ozon seyn. — Beim Glühen von Bleihyperoxyd erhielt Osann von 2,165 Grm. Bleihyperoxyd 0,0635 Grm. Sauerstoff, und berechnet nach diesem mangelhaften Versuch wieder die Aequivalentzahl des beim Glühen entweichenden Sauerstoffs zu 75. Danach wäre also bis jetzt fälschlich angenommen, dass im Bleihyperoxyd 1294 Grm. Blei auf 200 Grm. Sauerstoff enthalten sey; Osann nimmt nur 175 Grm. an. Es wird nicht leicht Jemand, auf Osann's vorliegende Versuche hin die bisherige Annahme über die Zusammensetzung des Bleihyperoxyds für falsch zu halten.

Schönbein hat das Silberhyperoxyd, welches bei Einwirkung ozonisirter Luft auf metallisches Silber entstanden war, als aus 87 Grm. Silber und 13 Grm. Sauerstoff bestehend gefunden, welche Zusammensetzung mit der gewöhnlichen Formel AgO_2 ($O = 100$) übereinstimmt.

Es ist früher erwähnt, dass durch Silber wie durch Jodkalium Ozon von Sauerstoff getrennt und dem Volum nach bestimmt werden kann. Schönbein benutzt weiter die Eigenschaft des Indigos, durch Ozon zerstört zu werden, um die Menge des ozonisirten Sauerstoffs in einer ozonhaltenden Atmosphäre mit einer titrirten Indigolösung dem Gewicht nach zu bestimmen. Gewöhnliche Indigolösung wird mit Wasser so weit verdünnt, dass die Lösung noch undurchsichtig blau erscheint; 100 Grm. dieser Lösung werden mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure versetzt, und bis zum Sieden erwärmt. Der erhitzten Flüssigkeit wird dann eine Lösung, welche $^1/_{100}$ chlorsaures Kali enthält, so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind nun zur Zerstörung von 100 Grm. Indigolösung z. B. 100 Milligrm. chlorsaures Kali, welche 39 Milligrm. Sauerstoff enthalten, verbraucht, so zerstört 1 Milligrm. Sauerstoff hier $^{100}/_{39} = 2,564$ Grm. Indigolösung. Zu dieser letzteren Menge der Indigolösung setzt man noch so viel Wasser, dass sie auf 10 Grm. verdünnt wird (also hier im Beispiel auf 2,564 Grm. Lösung $10 - 2,564 = 7,436$ Grm. Wasser), um eine Lösung zu erhalten, von der 10 Grm. durch 1 Milligrm. Sauerstoff gebleicht wird und dies ist die normale Probeflüssigkeit. Man kann nun einen Theil dieser Flüssigkeit mit 9 Theilen Wasser noch verdünnen, um eine zweite Flüssigkeit zu erhalten, von der 10 Grm. schon durch $^1/_{10}$ Milligrm. Sauerstoff gebleicht werden.

Die titrirte Indigolösung kann nun zur Bestimmung des Ozongehalts in gasförmigem Zustande wie in Flüssigkeiten gebraucht werden. Soll z. B. in einem Ballon, in welchem die Luft mittelst Phosphor ozonisirt ist, das Ozon bestimmt werden, so wird von der Indigolösung in den Ballon gethan, die Luft einige Minuten damit durchgeschüttelt, darauf die Luft mittelst Jodkaliumkleister geprüft, ob sie noch Ozon

enthält, und Indigolösung zugesetzt, bis nach wiederholtem Schütteln zuletzt bei etwas erhöheter Temperatur das mit Jodkaliumkleister bestrichene Papier weifs bleibt. Es ist jetzt alles Ozon zerstört, und je 10 Grm. der verbrauchten Indigolösung entsprechen 1 Milligrm. Ozonsauerstoff.

Es giebt verschiedene Körper, die bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter Einfluss des Lichts die Eigenschaft erlangen, in hohem Grade oxydirend zu wirken; sie beladen sich mit Sauerstoff, ohne ihn aber sogleich selbst chemisch zu binden, sie geben diesen Sauerstoff leicht an andere oxydirbare Körper wieder ab; dieser Sauerstoff verhält sich also wie Ozon, wie erregter Sauerstoff; man kann diese mit solchem Sauerstoff beladene Körper daher als ozonisirt bezeichnen. Schönbein, der diese merkwürdige Eigenschaft einiger Körper entdeckt und untersucht hat, nennt sie »oxygenirte«, welcher Ausdruck, da er synonym ist mit oxydirt, hier nicht passend erscheint, denn es handelt sich hier um Körper, die, selbst nicht oxydirt, den eigenthümlich erregten Sauerstoff leicht auf andere Körper übertragen. Der durch diese Körper erregte Sauerstoff zeigt ganz die Reactionen des Ozons, er bläut Jodkaliumkleister und Guajactinctur, oxydirt Silber, Eisenoxydulsalz, Ferrocyankalium, Schwefelarsen, Schwefelblei, schweflige Säure, er bleicht Pflanzenfarbstoffe, namentlich auch Indigo, kurz, wirkt genau wie Ozon. Die Menge des so ozonisirten Sauerstoffs lässt sich daher auch leicht mit einer titrirten Indigosolution bestimmen.

Auffallend ist es, dass gerade viele selbst leicht oxydirbare Substanzen, wie Terpentinöl, Leinöl u. s. w., diese ozonisirende Wirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff ausüben, wobei sie sich auch nach und nach oxydiren, während man hätte erwarten sollen, dass sie den ozonisirten Sauerstoff selbst schnell binden würden. Auf welche Weise diese Körper dem Sauerstoff die leichte Verbindbarkeit des Ozons ertheilen, warum sie sich nicht selbst damit verbinden, ist durchaus noch unergründet. Wenn man hier die sogenannte katalytische Kraft ins Spiel bringen wollte, so ist dies eben nur ein Name, und sonst nichts; eine Erklärung ist dadurch natürlich nicht gegeben.

Quecksilber zeigt die Eigenschaft, mit etwas Wasser und Luft und mit Indigolösung oder anderen Farbstoffen geschüttelt, diese zu entfärben. Werden z. B. 200 Grm. Quecksilber in einer weifsen Flasche mit 10 Grm. Wasser zusammengebracht, so werden Indigolösung, Abkochungen von Cochenille, von Blauholz, oder Lackmus, oder andere Pflanzenfarbstoffe, damit geschüttelt, namentlich unter Einwirkung des Sonnenlichts gebleicht. Das Quecksilber färbt auch beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, aber nur, wenn es rein ist, nicht wenn es ein leicht oxydirbares Metall wie Zink oder Blei enthält, in diesem Fall entfärbt es dagegen beim Schütteln die an der Luft gebläute Tinctur; diese Harzlösung ist daher, nach Schönbein, ein Reagens auf die Reinheit des Quecksilbers.

Auch Silberpulver, selbst Gold und Platin färben beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, noch leichter thut dies Platinschwamm oder Platinmohr. Frisch bereiteter Platinschwamm auf mit Indigolösung gefärbtes Papier gelegt, bleicht dieses schon. Ob diese Eigenschaft in Zusammenhang steht mit dem bekannten Verhalten des porösen Platins gegen ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, oder von schwefliger Säure und Sauerstoff und gegen brennbare Körper; ob

man vielleicht anzunehmen hätte, dass der Sauerstoff im Platinschwamm die Eigenschaften des Ozons angenommen hat, darüber fehlen alle Versuche. Da Platin und Gold hier Ozon bilden, ohne selbst dadurch oxydirt zu werden, so kann eine kleine Menge dieser Metalle nach und nach jede beliebige Menge Ozon bilden. (Schönbein.)

Auch schweflige Säure bleicht unter Einfluss von Sonnenlicht bei Berührung mit Luft den Indigo; 5 Grm. reine (wasserfreie) schweflige Säure mit 200 Grm. Wasser zusammengebracht, bleichte innerhalb 40 Tagen 600 Grm. einer Indigolösung, die, nach Schönbein's Angabe, 10 Grm. stärkste Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht, oder 18 Grm. Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe erfordert haben würde. 100 Grm. einer schwachen wässerigen Lösung von schwefliger Säure konnte in einer lufthaltenden Flasche unter Einfluss von sehr hellem Sonnenlicht schon in 20 Minuten 1 Grm. Indigolösung bleichen. Leinwandstreifen, mit Indigolösung gefärbt, zeigten sich in einem Gemenge von schwefliger Säure mit Luft, wenn im directen Sonnenlicht, schon in 2 Stunden vollkommen gebleicht, während in einem dunklen Raum während der Zeit sich kaum eine Farbenveränderung zeigte.

Licht, Feuchtigkeit und Gegenwart von Sauerstoff sind hier die Hauptbedingungen, unter welchem das Bleichen des Indigos stattfindet. Aehnlich zerstörend auf Indigo wie schweflige Säure, nur in schwächerem Grade und langsamer, wirkt Schwefelwasserstoffgas, Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoff.

Auch Wasser allein mit Indigolösung und Luft geschüttelt, zerstört unter Einfluss von Licht die Farbe, doch langsam.

Besonders auffallend ist diese bleichende Wirkung bei Gegenwart mancher organischer zum Theil leicht oxydirbarer Körper. Diese absorbiren, wie es scheint, Sauerstoff in grofser Menge, ohne ihn sogleich zu binden, führen ihn aber in Ozon über, und zerstören daher Farbstoffe mit grofser Leichtigkeit. Das Ozonisiren erfolgt hier hauptsächlich unter Einfluss von Sonnenlicht.

Wird eine etwa zu $^1/_4$ mit Terpentinöl gefüllte Flasche unter Einwirkung von Sonnenlicht wiederholt mit Luft geschüttelt, und der Stöpsel der Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet, um die Luft zu erneuern, so zeigt sich das Oel bald mit Ozon-Sauerstoff beladen; mit Indigolösung geschüttelt, entfärbt es diese, und natürlich um so mehr, je stärker es ozonisirt war. Der Grad der Ozonisirung hängt hier zum Theil von noch nicht genau erkannten Umständen ab, zum Theil von der Temperatur; bei niedrigerer Temperatur wirkt das Oel stärker oxydirend als bei höherer Temperatur, vielleicht weil im letzten Fall der Ozonsauerstoff sich schneller mit dem Terpentinöl selbst verbindet. Nach längerem Stehen zeigt sich die Bleichkraft des Oels verändert, vielleicht auch, weil der Sauerstoff dann von dem Oel selbst gebunden ist. Die Bleichkraft des ozonisirten Oels lässt sich durch Indigolösung bestimmen; wie Schönbein angiebt, gelang es ihm, ein Terpentinöl zu erhalten, von dem 1 Grm. so viel Indigo bleichte, wie 1,5 Grm. Salpetersäurehydrat von 1,5 specif. Gewicht, oder wie 2 Grm. Chlorkalk.

Das ozonisirte Terpentinöl bleicht wohl schneller in der Wärme; sein absolutes Bleichvermögen ist hier jedoch viel geringer. Alles an der Luft aufbewahrte Terpentinöl scheint sich zu ozonisiren; die Erscheinung, dass die mit solchem Oel in Berührung gebrachten Korke mit

der Zeit gebleicht und selbst zerfressen werden, wie wenn sie der Einwirkung von Chlor ausgesetzt gewesen wären, dürfen wir wohl diesem Umstand zuschreiben.

Mit wässeriger Essigsäure und metallischem Silber geschüttelt, bildet das ozonisirte Terpentinöl essigsaures Silberoxyd, mit schwefliger Säure bildet es Schwefelsäure, mit Schwefelblei entsteht schwefelsaures Bleioxyd; schwefelsaures Eisenoxydul oxydirt es zu Oxydsalz, aus Jodkalium scheidet es Jod ab.

Auf den thierischen Organismus soll das ozonisirte Terpentinöl viel heftiger einwirken als gewöhnliches; fünf Tropfen von ozonisirtem Terpentinöl brachten bei Fröschen Starrkrampf hervor, und meistens gingen die Thiere zu Grunde, 20 Tropfen von gewöhnlichem Terpentinöl zeigten keine solche Wirkung (Seitz).

Das Citronenöl zeigt ähnliche ozonisirende Wirkung wie Terpentinöl. Leinöl mit Wasser und Luft unter Einwirkung des Lichts geschüttelt, ozonisirt sich und bleicht auch Indigo, aber in ungleich geringerer Menge als Terpentinöl.

Von den organischen Säuren können namentlich Weinsäure und Citronensäure ein stärkeres Bleichungsvermögen erhalten. 10 Grm. Weinsäure in 100 Grm. Wasser gelöst, konnte, mit Indigolösung und Luft geschüttelt, unter Einwirkung von hellem Sonnenlicht schon in $^1/_2$ Stunde eine merkbare Menge Indigo bleichen. Citronensäure verhält sich ebenso.

Gewöhnlicher Aether zeigt, wenn er einige Monate in einer lufthaltenden Flasche aufbewahrt ist, auch merkliche bleichende und oxydirende Eigenschaften; mit Indigo gefärbte Leinwand bleicht sich in diesem Aetherdampf; auch in wässeriger Lösung mit dem Aether geschüttelt, wird Indigo entfärbt; beim Schütteln des Aethers mit Essigsäure und Silber bildet sich essigsaures Silberoxyd, mit schwefelsaurem Eisenoxydul bildet sich Oxydsalz; reines weifses Eisencyanür wird beim Schütteln mit dem Aether sogleich tiefblau; gelbes Blutlaugensalz wird geröthet, Schwefelblei wird zu schwefelsaurem Bleioxyd; schweflige Säure verwandelt sich schnell in Schwefelsäure.

Nach Schönbein zeigen auch einzelne Pflanzengebilde die Reaction des Ozons, so die Kartoffeln; bringt man auf eine frisch durchschnittene Kartoffel etwas Jodkaliumkleister oder Guajactinctur, so erscheint gleich die Reaction wie von Ozon; besonders stark zeigt sich die Erscheinung an der Innenseite der Kartoffelschale und an den sogenannten Augen. Ist hier aber Ozon selbst vorhanden, oder ein anderer Körper von ähnlicher Reaction, oder haben diese Pflanzentheile die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft zu ozonisiren?; diese Fragen sind noch zu beantworten.

Es kann nach diesen Erscheinungen nicht bezweifelt werden, dass manche Körper, namentlich Terpentinöl und ähnliche, die Fähigkeit besitzen, den Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, ohne sich augenblicklich damit zu verbinden, ihn aber an andere Körper leicht abgeben zu chemischen Verbindungen; solche Körper verhalten sich dann wie sehr sauerstoffreiche Verbindungen, die den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten und ihn daher leicht an andere Körper übertragen. Möglich, dass hier die Ozonbildung immer der langsamen Oxydation des Oels selbst vorausgeht, wie sie auch, nach Schönbein, der langsamen Verbrennung immer vorhergeht.

In wie weit diese Ozonisirung des Terpentinöls oder die Ozonbildung durch Phosphor für die Technik Erfolge erwarten lässt, darüber ist noch nichts zu sagen; es ist nothwendig, den Gegenstand erst experimentell weiter zu erörtern, ehe hier eine begründete Ansicht sich bilden kann. Wenn von einer bekannten polytechnischen Firma in letzter Zeit neue Bleichmittel ausgeboten sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass es hier auf die Anwendung von ozonisirtem Sauerstoff abgesehen ist; der Gegenstand erscheint jedoch durchaus noch nicht reif für die praktische Benutzung. *Fe.*