

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

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

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

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

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

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

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

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

Beinschwarz, Knochenkohle, nennt man in der technischen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

O—r.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (Mitscherlich):

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung (Laurent):

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung der wasserfreien (J L.):

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

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

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

Benzilsaure Salze. Nur folgende sind bekannt:

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

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

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

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

Zusammensetzung (Laurent):

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

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

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

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

Benzin, s. Benzol.

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

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

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

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

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

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

Benzoëäther (Benzoënaphta, benzoësaures Aethyl-

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

Zusammensetzung:

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

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

oder:

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:			
14 At. Kohlenstoff	=	1070,090	. 74,70
10 » Wasserstoff	=	62,397	. 4,36
3 » Sauerstoff	=	300,000	. 20,94
<hr/>			
1 At. Benzoësäure	=	1432,487	. 100,00.

Zusammensetzung der krystallisirten oder sublimirten Säure:

1 At. Benzoësäure	=	1432,487	. 92,72
1 » Wasser	=	112,479	. 7,28
<hr/>			
1 At. $\overline{Bz}_h$	=	1544,966	. 100,00.

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (Mulder):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

setzung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit benzoësalpetersaurem Kali entsteht.

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

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

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

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

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

Benzoësalpetersaures Natron ist zerfließlich, krystallisirt nur schwierig.

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

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

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

Wr.

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

## Zusammensetzung einiger benzoësauren Salze:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wr.

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

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wr.

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung (Laurent):

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

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

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

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

Zusammensetzung (Faraday und Mitscherlich):

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

In Gasform besteht es aus:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

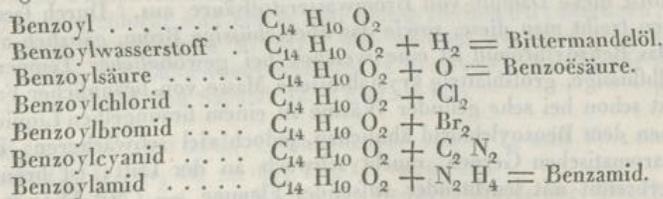
bei der Destillation des benzoësauren Salzes noch andere Producte; es wird Kohle abgeschieden und das als braunes Oel überdestillirte Benzon enthält Benzol und Naphtalin. Das Benzol kann davon abdestillirt werden, bis sich der Siedepunkt auf  $250^{\circ}$  erhöht hat. Nach gewechselter Vorlage lässt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

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

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

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

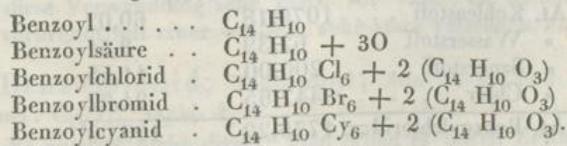
Die Veranlassung zur Annahme dieses Radicals gab das merkwürdige Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff und zum Chlor. Diese nehmen aus seiner Zusammensetzung 2 Atome Wasserstoff heraus, die Wasser oder Chlorwasserstoff bilden, und an deren Stelle äquivalente Mengen von Chlor oder Sauerstoff treten.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



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

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

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



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

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

Benzoylazotid, Nitrobenzoyl, von Laurent entdeckt.

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

Zusammensetzung (Laurent)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung (J. L. und Wr.):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung (J. L.):

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

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

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

Wr.

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

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

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

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

Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Berbe-

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

Mit Gerbsäure bildet das Berberin eine in Wasser unlösliche, braun-gelbe Verbindung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammensetzung (Ohme):

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

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

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

Zusammensetzung (Mulder und Ohme):

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

341,784 . 100,00.

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

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

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

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

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

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

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

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

R.

Bergkrystall, s. Quarz.

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

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

R.

Bergtheer s. Asphalt.

Bergnaphta s. Steinöl.

Bergöl s. Steinöl.

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

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

Zusammensetzung:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

J. L.

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

J. L.

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

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

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

Berlinerblausäure s. Cyanwasserstoffsäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bernsteincamphor s. Bernstein, trockene Destillation.

Bernsteincolophonium s. Bernstein, trockene Destillation.

Bernsteinfirnis s. Bernstein.

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

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

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

## Zusammensetzung:

## Wasserfreie S.

## Sublimirte S.

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

## Hydrat

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

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

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

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

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

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

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

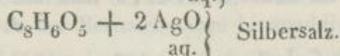
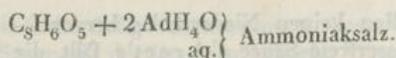
Zum medicinischen Gebrauch darf die Bernsteinsäure nicht völlig von Bernsteinöl befreit seyn, indem ihre Wirksamkeit mit von diesem abhängt, doch darf auch nicht zuviel damit vermengt seyn; sie muss den Gehalt desselben durch den Geruch zu erkennen geben, übrigens aber fast weiß oder nur gelb, nicht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

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

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

$C_8H_6O_5 + 3PbO$  basisches Bleisalz.

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



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

## Zusammensetzung einiger bernsteinsäuren Salze.

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

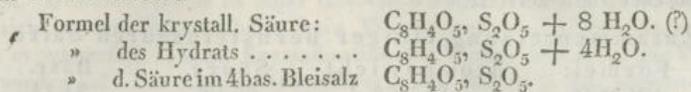
Bernsteinsäures Ammoniak ist im flüchtigen Zustande als Arzneimittel (bernsteinsäurehaltiger Hirschhorngeist, *Liquor cornu cervi succinatus*) gebräuchlich. Das zum medicinischen Gebrauche erhält man durch Neutralisiren der Bernsteinsäure durch Hirschhorngeist; die Bernsteinsäure darf in keinem Falle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

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

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

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

Bernsteinunterschwefelsäure. — Von Fehling entdeckt und untersucht.



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

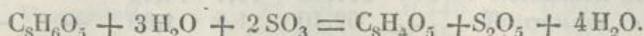
Der Auflösung setzt man, zur Entfernung der Schwefelsäure, kohlen-sauren Baryt oder kohlen-saures Bleioxyd zu, bis die Flüssigkeit Chlorbarium oder salpetersauren Baryt nicht mehr fällt, schlägt das Filtrat mit essigsauerm Baryt oder -Bleioxyd nieder und zerlegt (in letzterem Falle) das wohlausgewaschene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

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

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

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

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



Die Bildungsweise ist dann dieselbe, wie die der Benzoëunterschwefelsäure:



J. L.

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

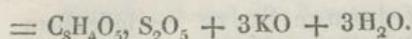
**Bernsteinunterschwefelsaures Ammoniak.** Das in gelinder Wärme getrocknete Salz hat folgende, der Formel  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3N_2H_8O + 3H_2O$  entsprechende Zusammensetzung:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bernsteinunterschwefelsäure Talkerde ist nicht krystallisirbar.

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

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

Das an der Luft getrocknete dreibasische Salz hat folgende Zusammensetzung:

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

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

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

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

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

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

Berührungs-*Electricität* s. *Electricität* durch *Berührung*.

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

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

Zusammensetzung (Berzelius):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

J. L.

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

J. L.

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

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

**Betulin, Birkenkampher.** Von Lowitz entdeckt. Ein den Harzen sich anreihender Körper, der bis jetzt nur in der Epidermis der Birkenrinde gefunden worden ist. Formel:  $C_{40}H_{66}O_3$ .

Zusammensetzung (Hess):

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

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

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

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

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

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

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

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

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