

in Peru wachsenden Pflanze, daselbst durch ihre Heilkraft und besonders durch ihr blutstillendes Vermögen bekannt, haben einen stark aromatischen, schwach adstringirenden Geschmack. Beim Kochen mit Wasser entweicht eine nicht unbeträchtliche Menge eines schweren ätherischen Oeles von grünlicher Farbe und stark camphorartigem Geruch, und in dem Decoct befindet sich die Maticin genannte bittere Substanz, gemengt mit verschiedenen anderen Stoffen, von denen sie zum Theil durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd getrennt wird. Das Maticin bleibt dabei in Lösung, und ist daraus durch Abdampfen zur Syrupsconsistenz, Auflösung in Alkohol, und abermaliges Abdampfen als gelbbraune extractartige Materie von unangenehmem Geruch und äußerst bitterem Geschmack erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird nicht durch Platinchlorid, aber durch Kali und Ammoniak mit gelber Farbe gefällt. H. K.

Mauersalpeter s. Aphronitrum.

Maulbeerholzsäure ist der Name einer von Klapproth für eigenthümlich gehaltenen Säure, welche derselbe, an Kalk gebunden, in einer zu Palermo an den Stämmen des Maulbeerbaums gesammelten Ausschwitzung fand. Landerer hat dieselbe Säure, gleichfalls in Verbindung mit Kalk, in den sogenannten *Lacrymae mori* gefunden, die ein Exsudat der Maulbeerstämme sind. Sie bestehen aus einer äußerlich dem Mastix ähnlichen, aber geschmacklosen, zwischen den Zähnen knirschenden Substanz, die sich in 100 Thln. Wasser auflöst. Die Lösung ist neutral und schmeckt salzig bitter; sie enthält Kalk. Mit salzsaurem Baryt entsteht darin ein Niederschlag. Zersetzt man diesen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab, so schiefsen aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit prismatische, zum Theil auch blättrige, seidenglänzende Krystalle an, welche sauer schmecken und sich in 50 Thln. Wasser auflösen. Diese Krystalle schmelzen schon in gelinder Wärme, werden braun und verflüchtigen sich zuletzt mit Zurücklassung von etwas Kohle unter Verbreitung heftig zum Husten reizender Dämpfe. In einem Glaskolben erhitzt, sublimiren die Krystalle in seidenglänzenden, durchsichtigen Nadeln, die aber jetzt einen andern Geschmack besitzen und schon in 10—12 Thln. Wasser löslich sind. Die wässrige Auflösung der nicht sublimirten Krystalle giebt mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei einen weissen, mit Eisenchlorid einen grünlich gelben Niederschlag; Goldchlorid wird davon unter Gasentwicklung reducirt. Mit Kali und Natron giebt die Säure zerfließliche Salze von bitter salzigem Geschmack. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie verkohlt, von concentrirter Salpetersäure, wie es scheint, in Oxalsäure verwandelt. Wp.

Maulbeersteine s. Concretionen. Bd. II, S. 339.

Meccabalsam s. Balsam de Mecca.

Mechloinsäure }
 Mechlorsäure } s. Meconin.

Meconin, Meconinharz, Meconinsalpetersäure ff.
 s. Meconin, Meconinharz, Meconinsalpetersäure etc.

Meconium oder Kindspech nennt man eine im Darmcanale des Fötus befindliche Materie, welche bald nach der Geburt entleert wird und nichts Anderes ist, als die Galle des Fötus, welche sich allmählig in die Gedärme ergossen und dort eine gewisse Veränderung erlitten hat.

Das Meconium stellt eine pechartige Substanz dar von dunkelbraun grüner Farbe. Es hat die Consistenz von Honig. Nur zuweilen besitzt es einen übeln Geruch, meistens riecht es schwach, nicht unangenehm; der Geschmack ist fade, schwach süßlich. Leinenzeug wird davon anhaltend gelb gefärbt. In Wasser quillt es zu einer voluminösen Masse auf, in welcher man mit dem Mikroskop eine Menge Epitheliumzellen und runde Körperchen entdeckt, welche letztere wahrscheinlich entfärbte Blutkörperchen sind. Außerdem zeigen sich viele rhombische Tafeln von Cholesterin eingemengt. Nach Simon enthält das ausgetrocknete Meconium

Cholesterin	16,00
Extractivstoff und Gallenharz	10,400
Käsestoff	34,00
Pikromel	6,00
Gallengrün	4,00
Zellen, Schleim und vielleicht Eiweiß	26,00

Das Cholesterin wird von Aether ausgezogen, der Extractivstoff und das Gallenharz von Alkohol. Wässriger Alkohol nimmt den Käsestoff nebst Pikromel auf; der grüne Gallenfarbstoff wird von Alkohol aufgenommen, der mit Schwefelsäure angesäuert ist.

Nach John Davy enthält das Meconium

Wasser	72,7
Schleim und Epitheliumzellen	23,6
Cholesterin und Margarin	7,0
Gallenfarbstoffe und Olein	3,0

Beim Verbrennen liefert es eine Asche, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd und Magnesia mit Spuren von phosphorsaurem Kalk und Chlornatrium besteht. Nach Payen enthält sie Kochsalz, kohlen-saures Alkali und phosphorsauren Kalk. Wp.

Meconsäure s. Mekonsäure.

Medullin s. Pflanzenfaser.

Meerrettigöl. Syn.: Schwefelcyan-Allyl. Zusammensetzung = $C_8H_5NS_2$. Identisch mit dem ätherischen Senföl¹⁾.

Man erhält es durch Destillation der frischen Meerrettigwurzel mit Wasser in gläsernen Apparaten. Metallene Geräte wirken zersetzend auf das Oel ein. Da es sehr flüchtig ist, so nimmt man als Vorlagen am besten gut abgekühlte Woulf'sche Flaschen. Das bei der ersten Destillation mit übergangene Wasser wird bei den folgenden wieder benutzt. Von 100 Pfd. Meerrettig soll man, nach Hubatka, nur 5—7 Drachmen rohes Oel erhalten. Es wird mit 4 Thln. Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. Darnach ist es wasserklar oder schwach gelblich, mit der Zeit wird es etwas dunkler. Der Geruch

¹⁾ Hubatka, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XLVII, S. 153—157. — Winckler, Jahrb. f. prakt. Pharm., Bd. XVII, S. 89—102.

ist eben so durchdringend und die Augen zum Thränen reizend, wie der des Senföls; auf der Haut zieht es schnell Blasen. In Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Specif. Gew. = 1,01. Bei längerer Aufbewahrung soll es sich gänzlich in nadelförmige, silberglänzende Krystalle verwandeln, welche noch den eigenthümlichen reizenden Geruch und Geschmack haben. Sie schmelzen in gelinder Wärme, riechen dabei erst nach Meerrettig, dann nach Pfeffermünze, zuletzt nach Camphor, und verflüchtigen sich endlich ohne Rückstand. In Alkohol sind sie schwer löslich.

Von Chlor wird das Meerrettigöl zersetzt. Es bildet sich dabei Salzsäure, Chlorschwefel und eine dunkle, bei $+ 100^{\circ}$ schmelzende Masse, welche von Alkohol mit Hinterlassung eines zähen, nach geschmolzenem Schwefel riechenden Körpers aufgelöst wird. Concentrirte Salpetersäure reagirt heftig auf das Oel; dabei wird Stickstoffoxyd entwickelt und ein schwefelgelbes Harz abgeschieden; bei gemäßigter Einwirkung wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sich mit dem Oele unter Bildung von schwelliger Säure. Durch Digestion mit Bleioxydhydrat kann man das Meerrettigöl entschwefeln. Die über dem gebildeten Schwefelblei stehende Flüssigkeit ist dem Sinapolin ähnlich (vergl. d. Art.). Ammoniak verbindet sich mit dem Oele zu einem krystallinischen Körper von der Zusammensetzung: $C_8H_8N_2S_2$. Er ist weiß, geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt in der Wärme und löst sich in Alkohol, Aether und Wasser auf. Behandelt man diese Verbindung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxydhydrat, so verwandeln sich diese in Schwefelmetalle und die Flüssigkeit enthält Sinnamin (vergl. d. Art.).

Ob das Meerrettigöl in der Wurzel fertig gebildet sey oder nicht, ist noch unentschieden. Die frische unverletzte Wurzel hat keinen Geruch. Letzterer entwickelt sich erst beim Zerreiben, wobei wahrscheinlich diejenigen Stoffe mit einander in Berührung kommen, aus denen sich das ätherische Oel bildet.

Winckler digerirte Meerrettigwurzel mit Alkohol im Wasserbade. Der sich dabei verflüchtigende Alkohol war nicht scharf und enthielt kein ätherisches Oel, da er sich nicht mit Wasser trübte. Nachdem aller Weingeist übergegangen war, schied sich eine schmutzig grüne Fettmasse ab, die entfernt wurde. Die übrige wässrige Flüssigkeit gab dann beim Abdampfen einen braungelben Rückstand, wovon sich in Alkohol von 80 Proc. ein Theil mit Hinterlassung von Zucker auflöste. Diese Auflösung entwickelte nach nochmaligem Abdampfen mit Myrosin aus Senf scharfes Meerrettigöl. Wp.

Meersalz s Kochsalz. Bd. IV, S. 425.

Meerschaum (*Ecume de mer*; *sea-foam*), ein wasserhaltiges Talksilicat, welches diesen Namen in Bezug auf seine poröse Beschaffenheit, sein geringes specif. Gew. und seine weiße Farbe erhielt. Verschiedene Analytiker haben folgende Resultate bei der Zerlegung des Meerschaums erhalten.

Die sehr geringe Uebereinstimmung zwischen den Resultaten dieser Analysen hat wohl theils ihren Grund in der Anwendung unreinen Materials, theils in der unrichtigen Wasserbestimmung. Letztere bietet bei dem Meerschaume besondere Schwierigkeiten dar. Als äußerst

poröse Substanz enthält derselbe eine bedeutende Menge hygroskopisches Wasser; sucht man aber dieses durch Erwärmung auszutreiben, so entweicht gewöhnlich zugleich auch ein Theil des chemisch gebundenen. Von allen angeführten Analysen dürfte die des Levantischen Meerschaums von Lychnell die einzige seyn, an welcher diese Ausstellungen nicht zu machen sind. Lychnell trocknete den Meerschaum nicht durch Wärme, sondern über Schwefelsäure im luftleeren Raume. Halten wir uns an das von ihm ermittelte analytische Resultat, so stellt sich ein Sauerstoff-Verhältniss von $\text{SiO}_3 : \text{MgO} : \text{HO} = 31,60 : 11,12 : 10,04$ heraus, was einem Verhältnisse von 3 : 1 : 1 nahe kommt. Hiernach würde der Meerschaum die einfache Formel $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{HO}$ erhalten. Die Zusammensetzung desselben lässt sich jedoch auch auf eine andere Weise betrachten, wie später im Artikel Talk gezeigt werden wird. — Der Meerschaum wird durch Salzsäure unter Abscheidung von Kieselerde zersetzt; gegläht widersteht er der Einwirkung derselben. — Das specif. Gew. des Meerschaums wird zu 1,27—1,60 angegeben, was sich aber wohl auf seinen porösen, mit Luft erfüllten Zustand bezieht. — Die technische Anwendung des Meerschaums zu verschiedenen Schnitzarbeiten, namentlich zu Pfeifenköpfen, ist bekannt. Döbereiner¹⁾ hat vorgeschlagen, den Meerschaum, als äußerst hygroskopische Substanz, bei eudiometrischen Versuchen zur Absorption des Wassers zu benützen.

Zu Seite 144.

	Kiesel- erde.	Talkerde.	Was- ser.	Kohlen- säure.	Thon- erde.	Eisen- oxyd.
1) M. aus d. Levante, n. Klapproth	50,50	{ 17,25 0,50 CaO	25,00	5,00	—	—
2) M. v. ebendaher, n. Berthier	50,0	25,0	25,0	—	—	0,09
3) M. v. ebendaher, n. Lychnell	60,87	27,80	11,29	—	—	—
4) M. v. Cabanas, n. Berthier . .	53,8	23,8	20,0	—	1,2	—
5) M. v. Coulommiers, n. demselben	54,0	24,0	20,0	—	1,4	—
6) Gelblich rother M. v. Theben, n. v. Kobell	48,00	20,06	19,60	—	—	12,40
7) Brauner M. a. Marocco, n. D a m o u r	55,00	{ 28,00 1,01 CaO 0,25 KO	10,35	—	1,20	1,40

Th. S.

Meerwasser. Das Meerwasser hat bekanntlich einen unangenehmen bitter salzigen Geschmack, wodurch es zum Trinken untauglich wird und sich sogleich von dem sogenannten Süßwasser der Quellen und Flüsse und vom Regenwasser unterscheidet. Jener Geschmack rührt von den im Meerwasser enthaltenen Salzen her. Diese betragen etwa $3\frac{3}{5}$ bis 4 Proc. vom Gewicht des Wassers und bestehen wesentlich aus Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk, aus den doppelt kohlensauren Salzen von Talkerde, Kalkerde, Mangan- und Eisenoxydul, aus phosphorsaurem Kalk, Brommagnesium und Spuren von Jodmagnesium oder Jodnatrium. Wilson²⁾ hat im Meerwasser von der Küste von Schottland und von einigen andern Punkten auch Fluorverbindungen nachgewiesen. Das Kochsalz ist stets vorherrschend und beträgt allein gewöhnlich mehr, als die übrigen Salze zusammen genommen. Uebrigens ist das Verhältniss dieser Salze unter einander nicht immer gleich, je nach der Localität findet sich bald von dem einen,

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. XXVII, S. 157. — ²⁾ Chem. Gaz, 1840, pag. 403.

bald von dem andern etwas mehr oder es fehlt ganz, wie sich z. B., nach J. Davy, der Gehalt an kohlenurem Kalk hauptsächlich nur in der Näher der Küsten zeigt. Auch hat man gefunden, dass in Binnenmeeren, wie in der Ostsee und dem schwarzen Meere, der Salzgehalt geringer ist als im Weltmeer. Ferner findet sich das Meerwasser nach den Polen zu weniger salzig, als in warmen Gegenden. Demgemäß variirt denn auch das specif. Gew. desselben zwischen 1,0285 und 1,0269. Nach Marcet enthält das Meerwasser in 1000 Theilen:

26,6 Chlornatrium, 1,232 Chlorcalcium,
4,66 schwefelsaures Natron, 5,154 Chlormagnesium.

Clemm¹⁾ hat das Nordseewasser aus der Näher von Nordey und von der Küste von Nord- und Süd-Wales untersucht. Er fand in 1000 Theilen:

24,84 Chlornatrium, 1,35 Chlorkalium,
2,42 Chlormagnesium, 1,20 schwefelsauren Kalk
2,06 schwefelsaure Magnesia,

und unbestimmbare Mengen von kohlenurem Kalk, kohlenure Magnesia, kohlenurem Eisen- und Manganoxydul, phosphorsauren Kalk, Kieselerde, Brom, Jod, freier Kohlenure und organischer Substanz.

Das Wasser des toten Meeres, das ja eigentlich nur ein großer See ist, enthält, nach der Untersuchung von Marchand²⁾, in 100 Thln.:

2,894 Chlorcalcium,
10,543 Chlormagnesium,
1,398 Chlorkalium,
6,578 Chlornatrium,
0,018 Chloraluminium,
0,250 Brommagnesium,
0,088 schwefelsaurer Kalk,
0,003 Kieselsure,

21,772.

Das specif. Gew. dieses Wassers war bei + 13° = 1,1859. Die Tiefe, aus welcher das Meerwasser geschöpft wird, hat auch Einfluss auf seinen Salzgehalt. Hierüber existiren Nachweisungen von Jackson³⁾. Nr. I. zeigt die Bestandtheile einer Probe Meerwasser, deren specif. Gew. bei 60° F. = 1,026 war, geschöpft aus einer Tiefe von 100 Faden unter 63° 18' südl. Breite und 55° westl. Länge; Nr. II. die einer andern Probe, deren specif. Gew. bei 60° F. = 1,0275, aus einer Tiefe von 450 Faden unter 17° 54' südl. Breite und 112° 53' westl. Länge geschöpft. Ein Volum Wasser, das den Raum von 1000 Gran destillirten Wassers cinnahm, enthielt:

	Nr. I.	Nr. II.
Feste Salze	36,00	37,90
Darin: Chlor	20,73	20,40
Schwefelsure	1,29	2,43
Kohlenure	1,29	0,68
Phosphorsure	0,06	0,09
Natron und Natrium	10,12	10,76
Kalkerde	1,64	2,48
Kalkerde	0,83	1,06
Eisenoxyd	Spur.	Spur.

Levy⁴⁾ hat die Gase untersucht, welche sich zu verschiedenen Zeiten

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII., pag. 111. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47., pag. 353. ³⁾ Sillim. americ. Journ. 2 R., Vol. V., pag. 47. ⁴⁾ Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XVII p. 1.

im Meerwasser aufgelöst finden. Er fand, dass es am Tage reicher ist an Sauerstoff und an Stickstoff, als bei Nacht, dagegen umgekehrt ärmer an Kohlensäure. Die Schwankungen im Sauerstoffgehalt waren zwischen 32,5—34 Volumprocenten, im Stickstoffgehalt zwischen 48,1—53,7 und im Kohlensäuregehalt zwischen 12,0—19,4. Außerdem enthält das Meerwasser stets etwas Schwefelwasserstoff, etwa 0,25—0,75 Cubikzoll in einem Liter.

Um das Meerwasser trinkbar zu machen, kennt man bislang kein anderes Mittel als die Destillation. Man hat versucht, es durch hohe Lagen von Sand zu filtriren, aber wenn auch wirklich das zuerst Durchlaufende seinen Salzgehalt verloren hat, so bleibt das Folgende doch eben so salzig als das ursprünglich angewandte Meerwasser. Wp.

Meerzwiebelbitter, Scillitin¹⁾. Diesen Namen haben mehrere, nach verschiedenen Methoden aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) dargestellte Stoffe erhalten. Vogel's Darstellungsmethode ist folgende: Der aus frischen Meerzwiebeln ausgepresste Saft wird zum Extract abgedampft und dieser mit Alkohol angezogen. Der Auszug wird wieder abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Einen Gehalt der Auflösung an Gerbsäure entfernt man durch Bleizucker, schlägt das überflüssige Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt und dampft ab. Das Scillitin bleibt als eine farblose, spröde Masse zurück, welche einen harzähnlichen Bruch und sehr bitteren, hinterher süßlichen Geschmack hat. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich mit dem Geruch nach gebranntem Zucker. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, in Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf und unter Mitwirkung von Wärme lässt es sich auch in absolutem Alkohol auflösen.

Das so dargestellte Meerzwiebelbitter enthält, nach Tilloy, noch ziemlich viel unkrystallisirbaren Zucker, welchen man durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung desselben niederschlagen kann. Tilloy bereitet das Meerzwiebelbitter aus der trockenen Wurzel. Sie wird mit Alkohol macerirt, dieser abgegossen und grofsentheils destillirt, worauf man den Rückstand zur Syrupconsistenz abdampft und mit Spiritus von 0,842 vermischt. Dieser hinterlässt eine extractartige Materie, welche durch Kneten mit Spiritus von allem darin Löslichen befreit wird. Die Auflösung löst man zum Extract eindampfen und behandelt dasselbe mit Aether, welcher ein dunkelgelbes, festes, scharf und bitter schmeckendes Fett auszieht. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Scillitin ab. Es bildet eine flockige hellgelbe Masse; in heißem Wasser erweicht es und geht zusammen, nach dem Erkalten ist es spröde und braun. Es schmeckt sehr scharf und bitter. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufblähen und verbreitet einen anfangs aromatischen, dann urinösen Geruch. In Alkohol löst es sich, nicht aber in Aether. Verdünnte Säuren äußern keine Einwirkung darauf. Es wirkt giftig.

Ein Decoct der Meerzwiebel verliert durch Behandlung mit Thierkohle seinen bitteren Geschmack. Hierauf gründet Lebourdais eine andere Darstellung des Scillitins. Man fällt nämlich die schleimige Abkochung der Wurzel zuerst mit essigsaurem Blei und behandelt darauf

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2], T. LXXXIII, p. 147. — Journ. de Pharm. 1826. XII, 633. — Annal. de Chim. et de Phys., [3], T. XXIV, p. 58. — Buchner's Repert. Bd. IV, p. 159.

die filtrirte Flüssigkeit mit Thierkohle. Diese wird gewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht, der dadurch einen sehr bitteren Geschmack annimmt und, nachdem der größte Theil desselben destillirt ist, das Scillitin als einen weißen Körper absetzt. Dieses, obschon in Wasser anscheinend unlöslich, ertheilt demselben doch einen starken bitteren Geschmack. Es ist hygroskopisch, schmeckt kanstisch und reagirt neutral. In höherer Temperatur zersetzt es sich leicht. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es unter Zersetzung aufgelöst. Bley hat nach dieser Methode das Scillitin krystallisirt erhalten. Er bemerkt dabei, dass der alkoholische Auszug der Kohle bei einer Temperatur verdampft werden müsse, die 25° nicht übersteigt. Auch soll, nach Bley, die Lösung des krystallisirten Scillitins in Alkohol neutral, die des amorphen hingegen sauer reagiren. Landerer hat ein krystallinisches Meerzwiebelbitter auf folgende Art dargestellt. Die von den äußern rothen Schuppen befreite frische Zwiebel wurde zerstampft, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und filtrirt. Das sauer reagirende, bitter schmeckende Filtrat, bis zur Hälfte eingedampft, liefs man mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat einige Tage stehen, filtrirte den Kalk ab und zog ihn, nachdem er getrocknet worden, mit Alkohol von 0,838 specif. Gew. aus. Nach theilweiser Verdunstung des Alkohols schieden sich prismatische Krystalle ab. Diese schmeckten bitter, knirschten zwischen den Zähnen und lösten sich in 120 Thln. Alkohol; in Wasser, fetten und ätherischen Oelen waren sie dagegen unlöslich. Säuren wurden davon neutralisirt und gaben damit krystallisirende Salze. Aus 18 Pfd. Wurzeln erhielt Landerer nur $2\frac{1}{4}$ Gran dieser Substanz, aus ältern Zwiebeln konnte er sie nicht darstellen.

Endlich hat Wittstein mit der Meerzwiebel Versuche angestellt. Die frische, von den äußern trockenen Häuten befreite Wurzel wurde zerschnitten, wobei ein sauer reagirender, klebriger Saft abfloss, der auf den Händen ein heftiges Brennen erregte, und im zerkleinerten Zustande einige Tage mit Wasser warm extrahirt. Der trübe, röthliche Auszug schmeckte rein bitter. Er wurde zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, wobei sich häutige schwärzliche Massen absonderten, und hierauf mit Alkohol von 90 Proc. versetzt. Dadurch entstand ein Niederschlag von Gummi. Die davon getrennte Flüssigkeit versuchte man nach Entfernung des Alkohols durch Destillation mittelst Hefe in Gährung zu versetzen, was aber nicht gelang. Sie wurde darnach zum Extract eingedampft, mit Quarzsand gemischt vollkommen eingetrocknet und der Rückstand, um einen Gehalt an Gummi abzuscheiden, wieder mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug gab beim Eindampfen ein sehr bitteres Residuum, welches sich in Alkohol und Wasser zu einer sauer reagirenden, goldgelben Flüssigkeit auflöste, dagegen von Aether kaum angegriffen wurde. Die wässerige Auflösung gab erst mit Bleizucker, dann auch noch mit basisch essigsaurem Blei Niederschläge und wurde weingelb. Sie reagirte sauer. Nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleis mit Schwefelwasserstoff erhielt man beim Verdunsten unter Zusatz von Ammoniak einen gelben, sauer reagirenden Extract, welcher sehr bitter, hinterher aber auch äußerst brennend schmeckte. Dieser brennende Geschmack und die saure Reaction verloren sich, als man die Auflösung des Extracts in Wasser mit Bleioxyd digerirte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit schmeckte nun blofs bitter und hinterliefs beim Verdunsten einen extractartigen Körper, den Wittstein für den Bitterstoff der Meerzwiebel hält.

Mehl, von mahlen, nennt man im engeren Sinne das in den Mühlen durch Zerreiben bereitete und von den Hüllen, der sogenannten Kleie, befreite Pulver der Getreidearten.

Alle Sorten Mehl, von Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis und Mais zeigen hinsichtlich ihrer Bestandtheile eine wesentliche Uebereinstimmung. Man findet nämlich darin:

- 1) Stärkemehl;
- 2) eine stickstoffhaltige Substanz, den sogenannten Kleber, welcher wieder aus andern Körpern, aus Pflanzenfibrin, Pflanzencasein, Mucin und Fett besteht;
- 3) eine eiweißartige Substanz;
- 4) Zucker, Dextrin oder Gummi;
- 5) Salze mit alkalischen oder erdiger Basis;
- 6) Wasser;
- 7) Hülsen oder Kleie.

Die Menge der Kleie hängt von der mehr oder minder sorgsamem Bereitung des Mehls ab. In den Getreidekörnern liegt zunächst unter der äußeren Hülle eine Schicht von der stickstoffhaltigen Substanz, welche hauptsächlich das Mehl nahrhaft macht. Man erhält daher zwar ein weißeres Mehl, wenn man die Hüllen möglichst entfernt, dadurch wird aber auch leicht die Nahrhaftigkeit des Products beeinträchtigt, indem von jener stickstoffhaltigen Substanz zugleich ein Theil mit abgesondert wird.

Der Gehalt an Wasser im Mehl wird theils durch die ursprüngliche Beschaffenheit des Getreides, theils durch die Art der Aufbewahrung bedingt. In feuchten Localen kann das Mehl so viel Wasser aufnehmen, dass es zusammenballt und unter fortschreitender Schimmelbildung gänzlich verdirbt. Was die andern Bestandtheile betrifft, so variiert das gegenseitige Verhältniss derselben einestheils nach den verschiedenen Sorten jeder einzelnen Getreideart, andernteils nach der Cultur und den verschiedenen climatischen Einflüssen, welchen das Getreide im Verlauf seines Wachstums ausgesetzt gewesen.

Vauquelin hat ein Verfahren angegeben, Mehl, namentlich von Weizen, zu analysiren. Zunächst wird dasselbe gesiebt, zur Absonderung der noch darin befindlichen Kleie. Der Wassergehalt wird durch gelindes Austrocknen bestimmt. Den Gehalt an Kleber erfährt man, indem das Mehl mit ein wenig Wasser zum steifen Teige angemengt und dieser dann, in ein Tuch gebunden, unter einem feinen Wasserstrahle so lange geknetet wird, bis alle Stärke ausgewaschen ist. Darauf trocknet und wiegt man den klebrigen, fadenziehenden Rückstand im Tuche.

Wird der Kleber zuerst mit concentrirtem, dann mit verdünntem Weingeist ausgekocht, so bleibt ein Rückstand von Pflanzenfibrin. Die heisse alkoholische Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Flocken von Pflanzencasein aus und wenn sie nun filtrirt bis zur Syrupsdicke abgedampft und mit Wasser gemischt wird, so schlägt sich Mucin nieder, welches ein butterartiges Fett enthält. Dieses lässt sich mit Aether ausziehen.

Aus dem Wasser, welches zum Waschen des Weizenteigs gedient hat, setzt sich in der Ruhe das Stärkemehl ab. Die davon abgesonderte Flüssigkeit scheidet beim Erhitzen einen Schaum an der Oberfläche ab, gebildet aus einer eiweißartigen Substanz.

Das hiervon getrennte Liquidum enthält Zucker und Gummi oder Dextrin, welche durch Abdampfen desselben gewonnen werden.

Auf die Salze hat Vauquelin keine Rücksicht genommen. Sie finden sich natürlich in der Asche des Mehls.

Jenes Verfahren lässt sich auch auf das Mehl der übrigen Getreidearten anwenden, doch muss man berücksichtigen, dass bei diesen der Kleber nicht so gut eine zusammenhängende Masse bildet, die sich absondern lässt. Es ist daher besser, die Stärke zuerst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker zu verwandeln. Dieser Process ist vollständig beendigt, wenn die Flüssigkeit sich mit Jod nicht mehr blau färbt. Alsdann wird der Kleber abfiltrirt.

Es folgen hier einige Analysen von Mehl verschiedener Getreidearten, wie auch der ganzen Körner.

I. Weizen. a) ganze Körner von *Triticum vulgare*. Stärke 66—75 Proc., Kleber 15—20 Proc., Eiweiß etwa 2 Proc., Gummi und Zucker einige Proc., das Uebrige Hüllen.

Herrnstädt fand bei animalischem Dünger den Procentgehalt des Klebers bis zu 36 Proc. gesteigert, bei vegetabilischem auf 9 Proc., reducirt. Umgekehrt war dort der Stärkegehalt auf 39 Proc. vermindert, hier auf 67 erhöht.

a) Die Asche der Weizenkörner ist zusammengesetzt aus:

	Rother Weizen. (nach Fresenius und Will)	Weißer W. (nach Fresenius und Will)	Holländischer W. (nach Bichon)
Kali	20,80	30,17	6,43
Natron	15,01	0	27,79
Kalkerde	1,83	2,76	3,91
Talkerde	9,12	12,08	12,91
Eisenoxyd	1,29	0,28	0,50
Phosphorsäure	46,91	43,89	46,14
Kieselsäure	0,15	0	0,42
Sand etc.	4,89	0 Schwefelsäure	0,27

b) Weizenmehl (Vauquelin):

	Rohes Weizen- mehl.	Mehl von hartem Odessaer W.	Mehl v. weichem Odessaer W.
Stärkemehl	71,49	56,50	62,00
Kleber	10,96	14,55	12,00
Zucker	4,72	8,48	7,36
Dextrin	3,32	4,90	5,84
Wasser	10,00	12,00	10,00
Hüllen	0,00	2,30	1,20

Nach Boussingault enthält das Weizenmehl im lufttrocknen Zustande 0,0227, im getrockneten 0,0260 Stickstoff.

II. Roggen. a) ganze Körner (Fürstenberg): Stärke 65,32, Kleber 3,96, Dextrin 3,78, Eiweiß 3,34, Fett 1,92, Wasser 14,98, Hüllen 6,07.

Die Asche der Roggenkörner besteht, nach Bichon, aus: Kali 31,89, Natron 4,33, Kalkerde 2,84, Talkerde 9,86, Eisenoxyd 0,80, Phosphorsäure 46,03, Schwefelsäure 1,42, Kieselsäure 2,66, Chlornatrium Spur, Kohle, Sand etc.

Der Stickstoffgehalt des Roggens im gewöhnlichen Zustande beträgt, nach Boussingault, 0,0204, im getrockneten 0,0229.

b) Mehl (Einhoff): Stärke 61,07, Kleber 9,48, Eiweifs 3,28, Zucker 3,28, Gummi 11,09, Faser 6,38, unbestimmte Säure und Verlust 5,62. — Nach Vauquelin: Stärke 61,6, Kleber 9,5, Eiweifs 3,3, Zucker 3,3, Dextrin 11,0, Fett 3,0, Faser 6,4, Verlust und phosphorsaure Erden 2,3.

Heldt bekam durch Behandlung des Roggenmehls mit kochendem Alkohol eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine klebrige Masse von gelbbrauner Farbe und dem eigenthümlichen Geruch des Roggenbrotes hinterließ, aus welcher mit Aether Fett, mit Wasser Zucker ausgezogen werden konnte. Der jetzt bleibende Rückstand, welcher auch einen Bestandtheil des auf oben angegebene Weise dargestellten Klebers ausmachen musste, war, nach Heldt¹⁾, zusammengesetzt aus: C 56,27, H 7,96, N 15,83, O + S 19,94.

III. Gerstenmehl (Einhoff): Stärke 72,0, Kleber 3,66, Eiweifs 1,23, Zucker 5,60, Schleim 5,00, Faser 6,8, phosphorsaurer Kalk 2,5, Wasser 10,0. Nach Proust: Stärke 32, Hordein 55 (vergl. d. Art.), Kleber 3, Zucker 5, Gummi 4, Harz 1.

Das Gerstenmehl enthält im gewöhnlichen Zustande, nach Boussingault, 0,0190, im getrockneten 0,0220 Stickstoff.

Die Asche der Gerstenkörner besteht, nach Bichon, aus: Kali 3,91, Natron 16,79, Kalkerde 3,36, Talkerde 10,05, Eisenoxyd 1,93, Phosphorsäure 40,63, Schwefelsäure 0,26, Kieselsäure 21,99.

IV. Hafer. Ganze Körner (Hermbstädt): Stärke 60, Kleber 2, Eiweifs 0,2, Zucker 6, gummiartiger Schleim 7, Faser 13, phosphorsaure Salze 0,02, Wasser 11.

Nach Pleischl enthält der Hafer auch Schwefel. Die Asche des Hafers besteht, nach Boussingault, aus: Kali 12,9, Kalkerde 3,7, Talkerde 7,7, Eisenoxyd 1,3, Phosphorsäure 14,9, Schwefelsäure 1,0, Chlor 0,5, Kieselsäure 53,3, Kohle und Sand 4,7.

Der Stickstoffgehalt des Hafers beträgt, nach Boussingault, im gewöhnlichen Zustande 0,019, im getrockneten 0,0222.

V. Mais. a) ganze Körner (Gorham): Stärke 77,0, Kleber (sog. Zein) 3, Eiweifs 2,5, Zucker 1,45, Gummi 1,75, Extractivstoff 0,8, Faser 3,0, Phosphorsäure, Schwefelsäure und kohlensaurer Kalk 1,5, Wasser 9.

In der Asche der Körner fand Letellier: Kali und Natron 30,8, Kalkerde 1,3, Talkerde 17,0, Phosphorsäure 50,1, Kieselsäure 0,8.

Der Stickstoffgehalt beträgt in gewöhnlichen Körnern, nach Boussingault, 0,0164, in getrockneten 0,02.

b) Mehl (Payen): Stärke 28,4, Kleber (Zein) 4,8, Gummi, Dextrin 0,20, Fett 32,36, Farbstoff 0,20, Faser 20,0, Salze 4,32.

VI. Reis (Braconnot):

	Carolina Reis.	Piemontesischer Reis.
Stärke	85,0	84,0
Kleber	3,6	3,6
Zucker	0,3	Spur
Gummi, Dextrin	0,7	Spur
Fett	0,1	0,2
Faser	4,8	4,8
Kalisalze, phosphors.		
Kalk und Verlust	5,5	7,4

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLV, S. 198.

Die Hüllen des Reis bestehen, nach Scharling, fast ganz aus Kieselsäure.

Das Getreidemehl erfährt mannigfache Verfälschungen und zwar mit Kartoffelstärke, mit dem Mehl von Bohnen, Erbsen, Wicken und Buchweizen, ja selbst mit Leinsamenmehl. Einen Gehalt an Kartoffelstärke entdeckt man durch das Mikroskop, wenn eine Probe des Mehls auf dem Objectträger mit sehr verdünnter Kalilauge befeuchtet wird. Die Körner der Kartoffelstärke schwellen darin zu durchsichtigen Platten an, während die des Getreides sich fast gar nicht ändern. Noch sichtbarer wird der Unterschied, wenn man die Masse mit etwas Jodwasser befeuchtet, indem sich dann die gequollene Kartoffelstärke vorzugsweise blau färbt.

Eine Beimischung von Buchweizenmehl erkennt man an der eckigen Form der Buchweizenstärke. Reis- und Maisstärke hat zwar auch dieselbe Form, sie ist indess zugleich halbdurchsichtig und dadurch von der des Buchweizens zu unterscheiden.

Bei Aufsuchung des Mehls von Leguminosen hat man sein Augenmerk auf die Reste vom Zellgewebe dieser Früchte zu richten. Sie geben sich durch ihre Form zu erkennen, wenn man das verfälschte Mehl mit einer Kalilauge von 10 — 12 Proc. auf den Objectträger bringt. Ueberdiess entstehen in einem mit Bohnen oder Wicken verfälschten Getreidemehl rothe Pünktchen, wenn man dasselbe nach einander der Einwirkung von Salpetersäuredampf und Ammoniakgas aussetzt. Nach Lassaigne enthalten die Samenhüllen der kleinen weissen Bohnen etwas Gerbstoff. Das Mehl desselben verräth sich daher, wenn es dem Getreidemehl beigemischt ist, durch eine grünliche Färbung, sobald man es mit einer Eisenvitriollösung befeuchtet, welche durch Stehen an der Luft etwas oxydhaltig geworden.

Einen Zusatz von Leinsamen zum Roggenmehl kann man oft schon daran erkennen, dass ein solches Mehl dem Wasser eine verhältnissmäßig große Menge durch essigsaures Blei fällbaren Schleim mittheilt.

Es kommen auch Verfälschungen des Mehls mit Gyps und Knochenerde vor. Durch einen solchen Zusatz muss natürlich die Menge der Asche des Mehls bedeutend vermehrt werden. Wp.

Meiler s. Kohle.

Mein ist ein von Reinsch aus der Wurzel von *Athamanta Meum* dargestellter Körper.

Die mit heißem Wasser erschöpfte Wurzel wurde mit Alkohol von 70 Proc. ausgezogen und das Alkohol theils durch Destillation, theils durch ferneres Verdunsten entfernt. Aus dem Rückstande nahm Aether das Mein auf. Nach Entfernung des Aethers blieb es als ein dickes, gelbes, geruchloses, brennend schmeckendes, brennbares Oel zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen liefs. Wp.

Mejonit s. Scapolith.

Meische, Meischen s. Bier. Bd. I. S. 774.

Meisterlauge, ist die beste, stärkste Lauge. Wp.

Mekonin. — Von Dublanc¹⁾ jun. zuerst beobachteter, von Couerbe (1830) rein abgeschiedener stickstofffreier Bestandtheil des Opiums.

Formel: $C_{10}H_5O_4$; wahrscheinlich $C_{20}H_{10}O_8$.

Man erhält das Mekonin, nach Couerbe, indem man zerschnittenes Opium mit kaltem Wasser erschöpft, solange sich dieses noch färbt, die filtrirten Auszüge (bis 8° B.) verdampft und nun mit verdünntem Ammoniak versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1—2tägigem Stehen trennt man letzteren von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantiren, wäscht noch gut mit Wasser aus und verdampft nun sämmtliche Waschwasser sammt der ammoniakalischen Flüssigkeit zum Syrup, den man einige Wochen an einem kühlen Orte stehen lässt. Es schieft unreines Meconin, nebst meconinsauren Salzen u. s. w. an. Der Krystallbrei wird zwischen Leinwand oder Filtrirpapier gepresst, alsdann in heißem Alkohol (von 36° B.) gelöst und der Alkohol bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, wo beim Erkalten das Mekonin niederfällt; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr. Die durch Pressen gereinigten Krystalle werden nun in eine hinreichende Menge kochenden Wassers gebracht, worin sich das zuerst ölarartig schmelzende Meconin vollständig löst; man entfärbt die braune Flüssigkeit mittelst Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schieft Meconin an, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. — Von dem Morphin (mit welchem das Meconin bisweilen theilweise gefällt wird) kann man es durch Behandlung mit Aether trennen, wodurch das Meconin (nebst Narcotin) gelöst wird; das vom Aether durch Verdampfen befreite unreine Meconin wird sodann mit kochendem Wasser und Thierkohle behandelt, wodurch Narcotin und färbende Materien entfernt werden. — Nach Couerbe liefern 1000 Thle. Opium von Smyrna 0,5; nach R. Schindler 0,8; nach Mulder 3—8 Thle. Mekonin.

Das Mekonin krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist geruchlos und zeigt anfangs keinen, später aber einen scharfen Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Es schmilzt, nach Couerbe, bei 90° und erstarrt erst bei 75° zu einer weissen, fettähnlichen Masse; bei 155° destillirt es unverändert. Nach Regnault ist das Mekonin bei 270° noch nicht flüchtig. Es löst sich in 18,56 Thln. kochenden Wassers, indem es vorher zu ölarartigen Tropfen schmilzt; von kaltem Wasser bedarf es 265,7 Thle. zur Lösung. Von Alkohol, Aether und ätherischen Oelen wird es reichlicher aufgenommen. Salzsäure und Essigsäure sowie ätzende fixe Alkalien lösen das Mekonin ohne Veränderung auf, in Ammoniak ist es unlöslich; durch kohlenensaures Ammoniak wird es aus der alkalischen Auflösung ausgefällt. Die wässerige Lösung des Mekonins giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

¹⁾ Literatur. — Dublanc jun., Ann. de chim. et de phys., [2] T. L., p. 17. Pharm. Centralbl. Bd. III, p. 513. — Couerbe, Ann. de chim. et de phys., [2] T. L., p. 337, und T. LV, p. 136. Journ. de chim. med., 1832, p. 142. Berz. Jahresber. Bd. XIII, S. 306, und Bd. XVI, S. 272. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. V, S. 180, und Bd. XVII, S. 167. Pharm. Centralbl. Bd. III, p. 220, Bd. IV, p. 180 und Bd. VI, p. 171. — Regnault, Annal. de chim. et de phys., [2] T. LXVIII, p. 157. Berz. Jahresber. Bd. XIX, S. 546. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XXIX, S. 314. Pharm. Centralbl. Bd. IX, S. 841. — R. Schindler, Pharm. Centralbl. Bd. V, p. 950.

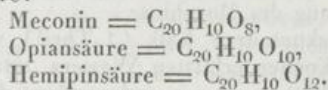
Verwandlungen des Mekonins. a. Durch Salpetersäure. — Mekoninsalpetersäure (Nitromekoninsäure). Von concentrirter Salpetersäure wird das Meconin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Wasser theilweise gefällt wird. Verdampft man die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so bleibt eine geschmolzene, nach dem Erkalten krystallinische Masse zurück, die aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt die Meconinsalpetersäure darstellt. Sie bildet lange, dünne, vierseitige Prismen mit quadratischer Basis, die in Wasser und Alkohol mit saurer Reaction und hellgelber Farbe, in Aether ohne Farbe löslich sind; auch die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Aether farblos. Die Krystalle schmelzen bei 150° C. und sublimiren bei 190° unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung von Dämpfen, die nach bittern Mandeln riechen. In concentrirten Säuren sind sie ohne Veränderung löslich, beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt die Meconinsalpetersäure in farblosen Prismen heraus. In Alkalien ist sie mit intensiv gelbrother Farbe leicht löslich; Säuren fällen sie daraus unverändert. Eisensalze werden von der wässerigen Lösung röthlich gelb, Kupferoxydsalze mit grüner Farbe gefällt. Couerbe erhielt bei der Analyse der Meconinsalpetersäure in 100 Thln. 50,33 C, 3,94 H, 6,36 N und 39,37 O. Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{20}H_9NO_{12} = C_{20}\left\{\begin{matrix} H_9 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}O_8$, welche in 100 Thln. 50,2 C, 3,7 H, 5,9 N und 40,2 O verlangt, was für die Verdoppelung der obigen Formel des Meconins spricht.

b. Durch Chlor. — Mechlorsäure, Mechloinsäure (*acide mechloïque*). Das Meconin erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Chlorgas kaum eine Veränderung; es färbt sich nur schwach gelblich; schmelzendes Meconin absorbirt dagegen das Chlorgas (unter Entwicklung von Salzsäure?) und bildet eine blutrothe, durchsichtige Masse, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Meconins, und die beim Erkalten mit röthlichgelber Farbe krystallinisch erstarrt. Sie enthält in diesem Zustand 25,45 Proc. Chlor. In Wasser ist sie fast unlöslich, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in heissem Alkohol von 0,833 specif. Gew., woraus beim freiwilligen Verdunsten weisse, körnige Krystalle anschießen, gemengt mit einer gelben, harzartigen, durch Aether zu entfernenden Substanz. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 125° und verflüchtigen sich, unter theilweiser Zersetzung bei 190°—192° in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen. Sie enthalten 5,43 Proc. Chlor, welches durch Auflösung in Aetzkali und Fällung mit Salpetersäure, oder in alkoholischer Lösung durch Behandlung mit Silberoxyd entzogen werden kann. Die in dieser Weise vom Chlor befreite Substanz nennt Couerbe Mechloinsäure. Sie krystallisirt aus der kochenden Auflösung in Aetzkalilauge, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, in weissen perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° sich verflüchtigen. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich, die Auflösung wird durch Bleioxydsalze gefällt. Couerbe fand bei der Analyse dieser Substanz 49,40 C, 4,07 H und 46,53 O; er berechnet daraus die Formel $C_{14}H_7O_{10}$, welche indessen kein Zutrauen verdient. Dasselbe gilt für die Analyse des harzartigen Körpers,

der sich neben dem krystallisirbaren Zersetzungsproduct des Meconins durch Chlor erzeugt.

c. Durch Schwefelsäure. — Das Meconin löst sich in Schwefelsäure, welche mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, klar und farblos auf; beim Erwärmen und Verdunsten nimmt die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe an, die auf Zusatz von Alkohol rosenroth und nach dem Verjagen des Alkohols wieder grün wird. Wasser schlägt aus der grünen Auflösung braune Flocken nieder, während die überstehende Flüssigkeit roth und beim Abdampfen wieder grün wird. Die durch Wasser gefällte braune Verbindung löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkeler Rosa-Farbe; in Wasser ist sie unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Bleioxyd-, Zinnoxid- und Thonerdesalze gefällt.

Das Meconin — mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{10}O_8$ — steht seiner Zusammensetzung nach in einer bestimmten Beziehung zu der Opiansäure und Hemipiansäure, und somit auch zu einer organischen Base, dem Narcotin, welche neben Meconin in dem Opium sich vorfindet: das Meconin unterscheidet sich von der Opiansäure durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es weniger enthält, als diese, also gerade wie letztere von der Hemipiansäure:



Der von Werthheim¹⁾ in dem Narcotin als Paarling des Cotarnins angenommene Körper, $C_{20}H_{12}O_8$, würde sodann als ein Alkohol, das Meconin als der entsprechende Aldehyd und die Opiansäure als die entsprechende Säure zu betrachten seyn.

W.

Mekoninharz s. Mekonin, Verwandlung durch Chlor.

Mekoninsalpetersäure s. Mekonin, Verwandlung durch Salpetersäure.

Mekonsäure²⁾. (Meconsäure, Opiumsäure.) Bestandtheil des Opiums. Schon Seguin fand (1804), dass das Opium eine organische Säure enthalte, welche mit Baryt ein unlösliches Salz bilde und (eisenoxydhaltigen) Eisenvitriol roth färbe. Sertürner wies indessen zuerst die Eigenthümlichkeit dieser Säure nach und stellte sie in reinem Zustande dar. Er leitete den Namen Mekonsäure von *Meconium* ab, womit man geringe Opiumsorten zu bezeichnen pflegt. Nicht alle Opiumsorten enthalten indessen Mekonsäure, wenigstens gelang es Robiquet nicht, aus manchen Opiumsorten auch nur eine Spur von Mekonsäure darzustellen.

¹⁾ Annal. der Chemie und Pharm., Bd. LXX, S. 71.

²⁾ Literatur: Sertürner in Gilbert's Annalen der Phys., Bd. LV, S. 56 und Bd. LXIV, S. 64. Seguin, in Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. IX, p. 282. Robiquet, in Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. V, p. 275 et T. LIII, p. 425. Vogel, in Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XX, S. 190. Robinet, in Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XLV, S. 238. Liebig, in Annal. der Pharm. Bd. VII, S. 237 u. Bd. XXVI, S. 115. Wackenroder, in Brandes Archiv, Bd. XXV, S. 167. Gregory, in Annal. der Pharm. Bd. XXIV, S. 43. Stehhouse, in Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 18 und Bd. LI, S. 231.

Formel der krystallisirten Säure $3 \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + 6 \text{HO}$
 Formel der bei 100° getrockneten Säure $3 \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$ (Liebig).
 Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure ist:

	Berechnet.		Gefunden.	
			Liebig.	Stenhouse.
14 Aeq. Kohlenstoff	1050	42,0	41,63	41,88
4 » Wasserstoff	50	2,0	2,04	2,07
14 » Sauerstoff	1400	56,0	—	—
	2500			
		100,0.		

Eine gute Methode zur Darstellung reiner Mekonsäure aus Opium ist von Robiquet angegeben und von Gregory verbessert worden.

Man zieht zerschnittenes Opium durch wiederholte Maceration mit Wasser von 38° aus, stumpft die freie Säure mit gröblich gepulvertem Marmor ab, und verdampft den Auszug in einem verzinnten Eisengefäß zur Syrupsconsistenz. Die syrupdicke Lauge wird mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, einige Minuten gekocht, und hierauf abkühlen gelassen. Es scheidet sich hierbei mekonsaurer Kalk ab, und dies geschieht um so vollständiger, je concentrirter die Lösung ist; man setzt Wasser zu, filtrirt den Niederschlag ab und presst ihn aus. Die Lösung dient zur Bereitung des Morphins.

Diesen rohen mekonsauren Kalk (1 Theil) vertheilt man in 20 Theilen fast bis zum Kochen erhitzten Wassers, setzt 3 Theile gewöhnliche Salzsäure zu, schüttelt gut um und erwärmt die Flüssigkeit, ohne sie jedoch zum Kochen zu erhitzen, bis sich Alles gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk aus der Lösung, den man auf Leinwand bringt, abtropfen lässt, auswäscht und auspresst. Man vertheilt dieses Kalksalz in der gleichen Menge warmen Wassers wie früher, setzt dieselbe Menge von Salzsäure wie vorher zu, und erwärmt, ohne zu kochen, bis eine vollständige Lösung stattgefunden hat, worauf beim Erkalten Mekonsäure sich abscheidet, die man sammelt, abwäscht und auspresst. Die hierdurch erhaltene Säure ist noch nicht rein, meistens ist sie kalkhaltig und immer gefärbt. Sie muss daher noch mehreren Behandlungen unterworfen werden. Man löst sie nochmals in $\frac{4}{5}$ der früheren Wassermenge unter Mitwirkung von Wärme auf, und versetzt die klare Lösung mit $\frac{2}{3}$ der früher verwendeten Säuremenge. Durch den Zusatz von Säure wird nicht nur der Kalk in Lösung erhalten, sondern auch eine vollständigere Abscheidung der Mekonsäure bewirkt. Die gewöhnlich noch gefärbten Krystalle der Mekonsäure vertheilt man in ihrem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser, und sättigt sie darin mit Kalilauge, erwärmt bis zur völligen Lösung und lässt erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer Masse gesteht, die man auspresst, abermals in möglichst wenig kochendem Wasser löst und nach der Krystallisation nochmals abpresst. Aus den hierbei erhaltenen Mutterlaugen kann man durch Zusatz von Salzsäure rohe Mekonsäure darstellen.

Das reine weiße mekonsaure Kali löst man in 16 Thln. heißem Wasser und setzt 2—3 Thle. Salzsäure zu; beim Erkalten krystallisirt saures mekonsaures Kali, aus welchem endlich, wenn man es nochmals in 16 Thln. heißem Wasser löst und mit 2 oder 3 Thln. Salzsäure versetzt, Krystalle von Mekonsäure erhalten werden.

Bei dieser Darstellung vermeidet man am besten die Filtration durch Papier und colirt nur durch feine Leinwand; das Papier muss wenig-

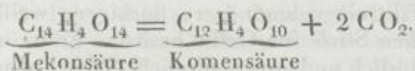
stens zur Entfernung des Eisens mit Salzsäure ausgewaschen seyn, sonst erhält die Mekonsäure stets eine rothe Färbung.

Man kann auch aus dem wässerigen Opiumauszug zuerst das Morphin mit Ammoniak fallen, wobei indessen etwas Mekonsäure in Verbindung mit Kalk sich abscheidet, und aus dem Filtrat die gröfsere Menge der Mekonsäure durch Zusatz von Chlorecalcium niederschlagen.

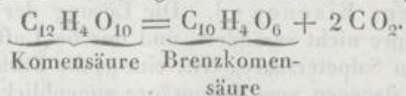
Die Mekonsäure krystallisirt in weifsen, durchsichtigen, glimmerartigen Schuppen, oder auch in Nadeln, die unter dem Mikroskop als gerade rhombische Prismen erscheinen. Sie ist geruchlos, von schwach saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Bei 100° wird sie trübe und verliert dabei 6 Aeq. (21,3 Proc.) Krystallwasser. Die getrocknete Säure bedarf 4 Thle. kochendes Wasser zur Lösung; kaltes Wasser löst dagegen nur sehr wenig Säure auf, so dass die warme Lösung beim Erkalten fast sämtliche Säure abscheidet. Man darf die Lösung der Mekonsäure nicht längere Zeit im Kochen erhalten, weil sie dabei unter Färbung allmählig in Komensäure verwandelt wird. Die Mekonsäure ist in Alkohol und in geringerem Grade in Aether löslich.

Die geringsten Mengen von Mekonsäure lassen sich durch die blutrothe Färbung, welche sie mit Eisenoxydlösung erzeugt, nachweisen. Die Färbung gleicht der des Schwefelcyaneisens, und wird wie diese durch verdünnte Säuren nicht zerstört, selbst nicht beim Kochen; auch Goldchlorid zerstört die Farbe nicht, während dies bei dem Schwefelcyaneisen der Fall ist. (Vogel). Dagegen wird sie schnell durch unterchlorigsaurer Alkalien, sowie auch, wiewohl langsamer, durch desoxydierende Mittel, z. B. Schwefelwasserstoff, weggenommen, erscheint aber in letzterem Falle wieder auf Zusatz von Eisenchlorid. Dieselbe rothe Farbe mit Eisenoxydsalzen erzeugen auch die durch Zersetzung von Mekonsäure entstehende Komensäure und Brenzkomensäure.

Die Verwandlungen der Mekonsäure sind nur nach einer Richtung genauer untersucht worden. Erhitzt man eine Lösung der Mekonsäure mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zum Kochen, so verwandelt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure in Komensäure, nach der Gleichung:



Auch beim Erhitzen der trockenen Mekonsäure auf 200° findet dieselbe Zersetzung statt. Bei stärkerem Erhitzen, z. B. auf 260°, erleidet die Mekonsäure, oder die daraus schon entstandene Komensäure, eine weitere Veränderung, indem letztere unter Entwicklung von Kohlensäure in Brenzkomensäure übergeht, welche in glänzenden Krystallblättern sublimirt. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:



Längere Zeit wurde die Brenzkomensäure mit der Mekonsäure verwechselt, und ältere Angaben über diese Säure beziehen sich häufig auf Brenzkomensäure.

Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Mekonsäure mit gelber Flamme.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die Mekonsäure in Oxalsäure, Kohlensäure und einen huminartigen Körper über.

Salpetersäure greift die Mekonsäure äußerst heftig an und bildet dabei eine reichliche Menge von Oxalsäure. Ist gleichzeitig Silberoxyd in der Lösung, so schlägt sich Cyansilber nieder, ein Zeichen, dass bei dieser Zersetzung auch Blausäure auftritt. *Sthr.*

Mekonsaure Salze. Die Mekonsäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, indem nämlich in dem Hydrat der Säure entweder 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd (sogenannte saure Salze der Mekonsäure), oder 2 Aeq. Wasser durch 2 Aeq. Metalloxyd, oder endlich 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Metalloxyd vertreten werden. Mit den schwer reducirbaren Metalloxyden bildet die Mekonsäure nur Salze mit 1 oder 2 Aeq. fixer Basis; sie sind farblos, wenn die Basis nicht eine ihr eigenthümliche Farbe hat, meistens krystallisirbar, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Die Salze der dritten Reihe sind gewöhnlich gelb gefärbte Niederschläge, wie denn auch die mekonsauren Alkalien auf Zusatz von überschüssigem Alkali in Lösung eine gelbe Farbe annehmen. Die Mekonsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Essigsäure nicht abgeschieden; viele in Wasser unlösliche Salze lösen sich im Gegentheil in Essigsäure auf. Die mekonsauren Salze mit 1 Aeq. fixer Basis besitzen eine saure Reaction, die mit 2 Aeq. Basis reagiren neutral.

Mekonsaures Ammoniak, vierseitige Prismen, welche in ihrem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Wasser löslich sind. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit mehr Mekonsäure in der Wärme versetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein saures, in Wasser schwer lösliches Salz.

Mekonsaurer Baryt. Eine Lösung von Mekonsäure giebt, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, einen hellgelben voluminösen Niederschlag, wahrscheinlich dreibasisch mekonsauren Baryt. Die neutralen Lösungen der mekonsauren Alkalien werden durch Chlorbarium in weissen, in Essigsäure löslichen Flocken gefällt.

Mekonsaures Bleioxyd. Fällt man eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd durch eine Lösung von überschüssiger Mekonsäure, so fällt ein voluminöser, flockiger, weißer Niederschlag, der einen schwachen Stich ins Gelbe besitzt. Er ist in heissem und in kaltem Wasser unlöslich und unveränderlich. Seine Formel ist nach Stenhouse (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet?): $3 \text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + 2 \text{HO}$, welche indessen auch $2 \text{PbO}, \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + \text{PbO} \cdot \text{HO}$ geschrieben werden kann. Mekonsaures Ammoniak giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd tiefgelbe Niederschläge von veränderlichem, aber größerem Bleigehalte (Stenhouse fand darin zwischen 68 und 74,8 Proc. Bleioxyd).

Mekonsaures Eisenoxyd. Die Lösung der Eisenoxydsalze wird von Mekonsäure nicht verändert, und nur bei Luftzutritt, schneller bei Gegenwart von Salpetersäure, tritt eine rothe Färbung ein. Eisenoxydsalze werden dagegen von Mekonsäure augenblicklich blutroth gefärbt, ohne dass selbst in concentrirter wässriger Lösung ein Niederschlag entsteht.

Eine neutral reagirende Lösung von mekonsaurem Ammoniak giebt mit einer möglichst neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen schön karmirothen, unkrystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in

kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser und in verdünnten Säuren auf. Aus diesen Lösungen wird durch Ammoniak kein Eisenoxyd gefällt, aber Kalilauge schlägt unter Entfärbung der Lösung und Entwicklung von Ammoniak Eisenoxydhydrat nieder. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz lässt sich ohne Veränderung auf 100° erhitzen; erwärmt man dasselbe aber in feuchtem Zustande auf 50° oder besser auf 100°, so wird das Eisenoxyd vollständig in Oxydul verwandelt.

Stenhouse fand in dem bei 100° getrockneten Niederschlag von fünf Bereitungen: 30,4—31,1 Proc. Kohlenstoff, 2,1—2,5 Proc. Wasserstoff, 3,4—3,5 Proc. Stickstoff und 22,6—24,3 Proc. Eisenoxyd. Aus diesen Zahlen lässt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Den Resultaten der Analyse nähert sich am meisten die Formel: $6(C_{14}H_{11}O_{11}) + 10Fe_2O_3 + 4NH_3 + 18H_2O$.

Vermischt man ätherische Lösungen von Mekonsäure und Eisenchlorid, so fallen, wenn alles Wasser entfernt wurde, rothbraune Flocken nieder, welche nach dem Trocknen ein rothbraunes Pulver darstellen und in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten nach dem Trocknen bei 100° 25,3—25,9 Proc. Kohlenstoff, 1,7—1,9 Proc. Wasserstoff und 30,3—31,2 Proc. Eisenoxyd (Stenhouse).

Mekonsaures Kali mit 2 Aeq. fixer Basis krystallisirt in Blättern oder in Tafeln. Es löst sich in 2 Thln. Wasser. Das Kalisalz mit 1 Aeq. fixer Basis schlägt sich aus einer wässrigen Mekonsäurelösung nieder, wenn man sie mit Kali nicht vollständig neutralisirt.

Mekonsaurer Kalk mit 2 Aeq. Basis fällt aus einer Lösung von mekonsaurem Alkali auf Zusatz von Chlorcalcium als pulverig krystallinischer Niederschlag. Der saure mekonsaure Kalk krystallisirt aus der warmen Lösung in leichten perlmutterglänzenden Krystallnadeln.

Mekonsaure Magnesia mit 2 Aeq. fixer Basis ist wenig löslich; das Salz mit 1 Aeq. Basis löst sich leicht und krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen und platten Nadeln von saurem und zugleich bitterem Geschmack.

Mekonsaures Natron, aus dem mekonsauren Baryt durch Zersetzung mit schwefelsaurem Natron erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln und bedarf 5 Thle. Wasser zur Lösung. Das Salz mit 1 Aeq. Natron ist weiß, körnig und hart, schwer löslich in Wasser.

Mekonsaures Silberoxyd. a) Gelbes Salz: $3AgO \cdot C_{14}H_{11}O_{11}$ (Liebig). Neutralisirt man Mekonsäure genau mit Ammoniak und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, so entsteht ein gelber, breiartiger Niederschlag, und die Flüssigkeit nimmt eine saure Reaction an. Dieses dreibasisch mekonsaure Silberoxyd verpufft beim Erhitzen. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden (Liebig)	
Kohlenstoff	14	16,12	15,74	15,83
Wasserstoff	1	0,19	0,27	0,23
Sauerstoff	14	21,50	—	—
Silber	3	62,19	61,65	61,79
		100,00		

b) Weißes Salz: $2AgO, H_2O \cdot C_{14}H_{11}O_{11}$. Aus einer wässrigen Auflösung von Mekonsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd ein blendend weißer Niederschlag gefällt, der beim Auswaschen mit Wasser

häufig (aber nicht immer) krystallinisch wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird er gelb und in das vorhergehende Salz verwandelt. Er schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne zu verpuffen. Die Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Niederschlags ist:

	Aeq.	berechnet	gefunden (Liebig)	
Kohlenstoff	14	20,29	19,70	—
Wasserstoff	2	0,48	0,48	—
Sauerstoff	14	27,06	—	—
Silber	2	52,17	52,00	52,56
		100,00		

Die Lösungen der mekonsauren Salze geben mit Kupferoxydlösungen einen smaragdgrünen Niederschlag, mit Quecksilberoxydlösungen reichliche, schwach gelbliche Flocken, die von Kochsalzlösungen und verdünnten Säuren leicht gelöst werden. Quecksilberoxydullösungen werden in blassgelben Flocken gefällt, die in Salpetersäure sich nicht leicht lösen. Mekonsaure Yttererde ist, nach Berlin, in Wasser schwer löslich. Zinnchlorür giebt mit den mekonsauren Alkalien einen im Ueberschuss von Zinnchlorür leicht löslichen Niederschlag. Zinnoxidlösung giebt mit den mekonsauren Alkalien einen reichlichen weissen Niederschlag, der von Essigsäure schwer, von Salpetersäure leicht gelöst wird.

Stkr.

Melain, von μέλας, schwarz, hat Bizio denjenigen schwarzen Körper genannt, welcher sich allmählig nebst kohlenaurer Kalk und Talkerde absetzt, wenn man den eingetrockneten Rückstand von der sogenannten Tinte der Sepien mit Wasser anrührt. Diese findet sich bei den genannten Thieren in einer eigenen Blase, welche sie bei Annäherung ihrer Feinde entleeren, um das Wasser undurchsichtig zu machen.

Um das Melain rein zu erhalten, kocht man obigen Rückstand erst mit Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Salzsäure aus und wäscht hiernach mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist. Nach dem Trocknen bildet es ein schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in der Hitze mit dem Geruch nach verbrannten, animalischen Stoffen zersetzt wird und eine leicht verbrennliche, wenig Asche liefernde Kohle hinterlässt, die hauptsächlich aus Eisenoxyd, Kalk- und Talkerde besteht. In Wasser ist das Melain unlöslich, hält sich aber lange darin suspendirt. Bei Zusatz von Mineralsäuren und Salmiak klärt sich die Flüssigkeit schnell. Auch in Alkohol und Aether ist das Melain unlöslich. Schwefelsäure nimmt dasselbe in der Kälte auf und lässt es bei Zusatz von Wasser wieder fallen; beim Erhitzen mit der Säure wird es zerstört. Concentrirte Salpetersäure löst das Melain unter Entwicklung von Stickstoffoxyd theilweise zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, die von Aetzkali gefällt, von kohlensaurem Kali aber nicht getrübt wird. Salzsäure zeigt wenig Wirkung auf dasselbe, Essigsäure gar keine. Von concentrirter Aetzkallilauge wird es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit aufgelöst, in welcher Schwefelsäure und Salzsäure Niederschläge hervorbringen; Salpetersäure, aber nicht Ammoniak, wirkt eben so wie Aetzkali; kohlensaure Alkalien lassen das Melain ungelöst. — Hiernach hat dieser Stoff viel Aehnlichkeit mit dem schwarzen Pigmente des Auges.

Wp.

Melam s. Ammoniumsulfocyanür. Suppl., S. 162.

Melamin. Organische Basis, von Liebig ¹⁾ entdeckt.

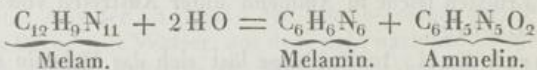
Formel: $C_6H_6N_6$.

Das Melamin entsteht aus Melam durch Einwirkung von Kali, neben Ammelin. Außerdem bildet es sich beim Erhitzen von Cyanamid auf 150°, wobei dieses nur eine isomere Umänderung erleidet.

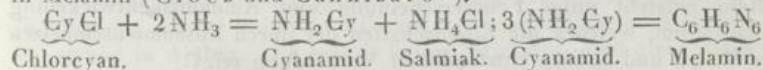
Zur Darstellung des Melamins übergießt man den ausgewaschenen Rückstand der Destillation von 2 Pfund Salmiak und 1 Pfund Schwefelcyankalium (das rohe Melam) mit einer Auflösung von 2 Unzen Kalihydrat in 3 bis 4 Pfund Wasser, und erhält das Ganze im Sieden oder nahe an diesem Punkt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Man braucht hierzu gewöhnlich drei Tage. Die Farbe des rohen Melams geht hierbei in eine gelblichweiße über und die Flüssigkeit wird milchig; von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfte Wasser durch Kalilauge von der früheren Stärke. Die klar gewordene Flüssigkeit filtrirt man, und dampft die Lauge ein, bis sich in derselben glänzende Blättchen abscheiden. Beim Erkalten scheiden sich noch mehr Krystalle von Melamin aus, die man mehrmals mit Wasser abwäscht und durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt (Liebig).

Die Kalilauge, aus welcher sich das Melamin abgesetzt hat, enthält Ammelin gelöst, das man durch Neutralisation derselben abscheiden kann.

Die Bildung des Melamins wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Leitet man gasförmiges Chlorcyan und trockenes Ammoniakgas zusammen, und behandelt die hierbei sich verdichtende weiße Masse, ein Gemenge von Cyanamid und Salmiak, mit Aether, so löst sich das Cyanamid darin auf und wird durch Abdampfen gewonnen. Erhitzt man das schon bei 40° schmelzende Cyanamid auf 150°, so wird es unter heftiger Wärmeentwicklung fest und verwandelt sich dabei in Melamin (Clöz und Cannizaro ²⁾).



Das Melamin bildet grobe, farblose, glasglänzende Krystalle, welche die Form von Rhombenoctäedern (Winkel an den Endkanten annähernd 75° 6' und 115° 14'), zeigen. Die Krystalle sind den geraden Abstumpfungen der schärferen Seitenecken parallel spaltbar; die Spaltungsflächen sind glänzend, aber unterbrochen. Sie enthalten kein Krystallwasser und verändern sich nicht an der Luft. In kaltem Wasser löst sich das Melamin schwer, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, schmelzen hierauf zu einer durchsichtigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, welche sich nicht destilliren lässt.

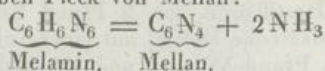
Das Melamin ist eine Basis, welche keine Reaction auf Lackmuspapier besitzt und sauer reagirende Salze bildet. Es treibt beim Erhitzen Ammoniak aus Salmiaklösung aus, und schlägt aus Zink- und

¹⁾ Annalen der Pharm. Bd. X, S. 18.

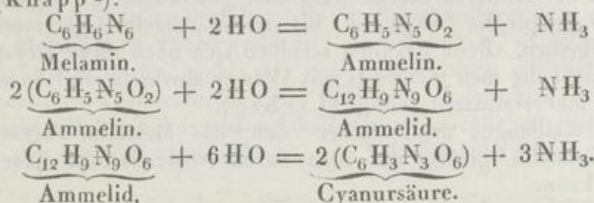
²⁾ Compt. rend., T. XXXII (1851), p. 62.

Kupferoxydsalzen, so wie aus Eisen- und Manganoxydulsalzen die Oxyde (meistens nur zur Hälfte) nieder.

Zersetzungen des Melamins. 1) Durch Hitze. Wird das in einer Röhre geschmolzene Melamin noch stärker erhitzt, so steigt es an der Wand in die Höhe, und die auf die glühenden Theile der Röhre zurückfließenden Tropfen hinterlassen unter Entwicklung von Ammoniak einen gelben Fleck von Mellan:

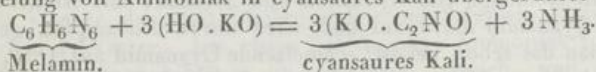


2) Durch Säuren. Verdünnte Säuren zersetzen das Melamin nur schwierig. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sich das Melamin unter Austreten von Ammoniak anfangs in Ammelin, dieses später in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (Knapp¹⁾):

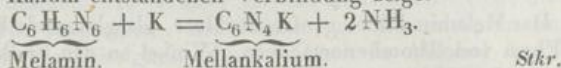


Von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Melamin beim Erhitzen leicht in Ammelid unter Austreten von Ammoniak verwandelt (Liebig).

3) Durch Kali. In Kalilauge löst sich das Melamin noch leichter als in Wasser auf, ohne beim Kochen eine Veränderung zu erleiden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es unter Aufblähen und Entwicklung von Ammoniak in cyansaures Kali übergeführt:



4) Durch Kalium. Beim Zusammenschmelzen des Melamins mit Kalium entsteht unter Feuererscheinung und Ammoniakentwicklung Mellankalium, welches alle Eigenschaften der durch Zusammenschmelzen von Mellan und Kalium entstandenen Verbindung zeigt:



Melaminsalze. Das Melamin verbindet sich mit allen Säuren zu wohl charakterisirten Salzen, welche in Wasser löslich, und größtentheils krystallisirbar sind. Sie besitzen eine schwach saure Reaction und nur die basischen Doppelsalze sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Essigsäures Melamin krystallisirt in großen, biegsamen, quadratischen Blättern, welche in Wasser sich leicht lösen und bei 100° einen Theil ihrer Säure verlieren.

Oxalsaures Melamin: $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6, \text{HO.C}_2\text{O}_3$ (Liebig), ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das salpetersaure Salz.

Phosphorsaures Melamin ist in heißem Wasser leicht lös-

¹⁾ Annalen der Pharm., Bd. XXI, S. 256.

lich; die warme Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weissen, aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Masse.

Salpetersaures Melamin. Versetzt man eine concentrirte, heisse Lösung von Melamin in Wasser mit Salpetersäure bis zu stark saurer Reaction, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer weichen, aus langen, feinen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse. Das Salz ist an der Luft unveränderlich und giebt beim Verbrennen Kohlensäure und Stickstoff, in dem Verhältniss von 6 : 7 Vol.

Salpetersaures Silberoxyd-Melamin: $C_6H_6N_6$, $AgO.NO_5$ (Liebig). Aus einer heissen Melaminlösung fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Er lässt sich ohne Veränderung umkrystallisiren.

Schwefelsaures Melamin krystallisirt beim Erkalten seiner wässrigen Lösung in feinen kurzen Nadeln. Schon auf Zusatz einer geringen Menge von Schwefelsäure entsteht in Melaminlösungen ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag.

Das ameisenensaure Melamin ist leicht löslich, krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsäure Melamin besitzt die Formel $C_6H_6N_6.HCl$ (Liebig). Stkr.

Melampyrin nennt Hünefeld einen von ihm aus dem *Melampyrum nemorosum* dargestellten krystallinischen Körper. Sein Verfahren ist folgendes: Aus der im Beginn der Blüthe gesammelten Pflanze bereitet man ein Decoct mit Wasser, aus dem sich, nachdem es zur Syrupsdicke abgedampft worden, Krystalle von Melampyrin absetzen. Die Masse wird nun mit etwas Wasser angerührt, so dass sie von den Krystallen abgossen werden kann. Die abgessene Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, wieder filtrirt und mit Thierkohle entfärbt. Nachdem sie gehörig concentrirt worden, schieft eine neue Portion Melampyrin in ziemlich grossen, farblosen, rhombischen Prismen an.

Das Melampyrin ist geruchlos, fast ohne Geschmack, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Es enthält keinen Stickstoff und giebt daher bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. Mit Metallsalzen erzeugt die Auflösung desselben in Wasser keine Niederschläge. Wp.

Melanerz (von *μέλας*, schwarz). Diese veraltete Benennung ist früher folgenden Mineralien beigelegt worden. Fergusonit und Polymygnit = prismatisches Melanerz; Allanit und Orthit = prismaidisches Melanerz; Gadolinit = hemiprismatisches Melanerz; Lievrit = diprismatisches Melanerz. Th. S.

Melangallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.

Melangerbsäure s. Gerbsäure, Verwandlung durch Säuren.

Melanglanz. Cronstedit und Polybasit hat man auch rhomboëdrischen Melanglanz, so wie Schwarzgültigerz prismatischen Melanglanz genannt. Th. S.

Melanisinsäure hat Cahours¹⁾ eine schwarze, humusartige Säure genannt, in welche das Nitranisid (s. d. u. Bd. III, S. 49) durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung verwandelt wird. Sie bleibt dann in Verbindung mit Kali gelöst, ist jedoch nicht näher untersucht. H. K.

Melanilin s. Anilin, Suppl. S. 268.

Melanit, ein Eisenoxyd-Kalk-Granat von schwarzer Farbe (s. Granat), welcher sich besonders bei Albano und Frascati in der Umgegend von Rom findet. Th. S.

Melanocarbimid s. Anilin, Suppl. S. 278.

Melanochin s. Chinin, Suppl.

Melanochroit (von *μελανόχρους*, dunkelfarbig) ist natürlich vorkommendes chromsaureres Bleioxyd von der Formel $3\text{PbO} \cdot 2\text{CrO}_3$. Nach Hermann besteht es aus 76,36 Bleioxyd und 23,64 Chromsäure. Kommt mit Vauquelinit, Pyromorphit, Quarz und Bleiglanz in der Nähe von Beresowsk am Ural vor. Es bildet kleine undeutlich ausgebildete Krystalle von cochenille- bis morgenrother Farbe, und ist früher mit dem Rothbleierz (s. d.) verwechselt worden. Ersteres hat einen ziegelrothen, letzteres einen pomeranzengelben Strich. Th. S.

Melanoximid s. Anilin, Suppl. S. 277.

Melansäure I. ist von Prout²⁾ eine schwarze Substanz genannt, welche sich aus dem Harn eines Kindes absetzte, und sich wie eine schwache Säure verhielt. Sie wurde von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien gelöst, und durch Säuren wieder gefällt. Metallsalze erzeugten mit einer Auflösung der Melansäure braune Niederschläge. Die Natur dieses Körpers wurde nicht weiter erforscht. H. K.

Melansäure II. s. Salicylige Säure, Verwandlung durch Sauerstoff.

Melaphyr (von *μέλας*, schwarz, und *φύραειν*, mischen) nannte v. Buch einen in den Alpen — besonders im Fassathale und bei Klausen in Tyrol — vorkommenden Porphyr, mit einer schwarzen oder schwärzlich grauen Grundmasse, in welcher porphyrtartig eingemengte Krystalle von Labrador und Augit, so wie, als accessorische Gemengtheile, zuweilen einaxiger Glimmer, Hornblende und Schwefelkies vorkommen. Jene Grundmasse besteht aus einem innigen Gemenge der erstgenannten beiden Mineralien. Zuweilen tritt der Melaphyr mandelsteinartig (s. Mandelstein) auf, mit Kugeln und Mandeln von Kalkspath,

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. II, p. 301.

²⁾ Medico-Chirurg. Transactions of London, Vol. XII. — Vergl. Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 9. S. 472.

Zeolith u. s. w. Nach v. Buch's Ansicht hat dieser Porphyr eine wichtige Rolle bei der Emporhebung der Alpen gespielt, und hierbei den Alpenkalkstein theilweise in Dolomit umgewandelt; welche Ansicht ein Gegenstand lebhafter Discussionen geworden ist. Was den ersten Punkt betrifft, so ist derselbe rein geologischer Natur, fällt also auferhalb des Kreises unserer Betrachtungen; der zweite Punkt aber greift tief in das Gebiet der Chemie ein. Der Magnesiagehalt des Dolomites soll, wie v. Buch annimmt, von dem talkerdereichen Melaphyr herrühren, aus welchem, als derselbe in heifsflüssigem Zustande in den Kalkstein einbrach, ein Theil der Magnesia durch Sublimation in letzteren übergeführt wurde. Wenn auch ein solcher Hergang vom gegenwärtigen Standpunkte der Chemie nicht gerade wahrscheinlich, ja kaum möglich erscheint, so kann doch von dieser Seite allein über die v. Buch'sche Theorie kein entscheidendes Urtheil gefällt werden. Die Vorgänge in der großen Werkstätte der Natur sind nicht immer aus den Erscheinungen erklärlich, welche wir in unserm Laboratorium bisher beobachtet haben und überhaupt zu beobachten im Stande sind. Weit wichtiger ist es dagegen, zu erfahren, ob die geognostischen Verhältnisse, unter welchen Melaphyr, Dolomit und Kalkstein in den Alpen auftreten, wirklich von der Art sind, dass dieselben zur Annahme einer Theorie wie die v. Buch'sche nöthigen. Zuzufolge mehrfacher neuerer Beobachtungen dürfte dies nun allerdings nicht der Fall seyn. Petzoldt¹⁾, Cotta²⁾ und einige andere Beobachter haben dargethan, dass der krystallinische Kalkstein oftmals gerade in der unmittelbaren Nachbarschaft mit dem Melaphyr nur sehr geringe Mengen von Magnesia enthält, während der eigentliche Dolomit häufig in großer Entfernung von sichtbaren Melaphyrmassen auftritt. Hiernach hat es mehr den Anschein, dass der Melaphyr Talkerde aus dem Dolomit, als dass umgekehrt der Kalkstein Talkerde aus dem Melaphyr aufgenommen habe. Jedenfalls dürfte das Vorkommen von Dolomit nicht an das Auftreten des Melaphyr gebunden seyn, wie sich auch aus den geognostischen Verhältnissen ergibt, unter welchen Dolomite in anderen Gegenden angetroffen werden. — Die Benennung Melaphyr hat man später auf andere Porphyre ausgedehnt, welche keineswegs alle mit jenem Gesteine des Fassathales übereinstimmen. So z. B. begreifen einige Geognosten unter diesem Namen auch Porphyre, welche aus Hornblende und Feldspath bestehen, also nicht — wie der ächte Melaphyr — doleritischer, sondern dioritischer Beschaffenheit sind. Wirklicher Melaphyr findet sich, aufer in den angeführten Gegenden der Alpen, am Niederrhein, am Fichtelgebirge (Steben), im Thüringer Walde (Friedrichsrode), im südlichen Norwegen (Holmestrand) und an einigen anderen Orten. Th. S.

Melasinsäure²⁾ ist ein Product von der Einwirkung der Alkalien auf Stärkezucker in der Hitze. Lässt man Stärkezucker mit Aetzkalk oder Aetzbaryt bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, so verliert sich die alkalische Reaction der Flüssigkeit allmählig und die Basen sind verbunden mit einer Säure, welche sich vom Stärkezucker durch ein minus von 6 At. Wasser unterscheidet. Diese Reaction geht schneller und unter heftiger Dampfentwicklung vor sich, wenn man

¹⁾ Reisen in Tyrol. — ²⁾ Geologische Briefe.

²⁾ Péligot, Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXVII, p. 113.

eine heisse gesättigte Lösung von Baryhydrat mit Stärkeucker mischt, welcher bei $+100^{\circ}$ in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Wird die Erhitzung fortgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und giebt dann nach Neutralisation mit einer Säure schwarzbraune Niederschläge mit basischem und neutralem essigsäuren Blei und mit schwefelsäurem Kupferoxyd. Salzsäure fällt daraus schwarze, dem Humus ähnliche Flocken, die in ihrer Zusammensetzung sich von der des Stärkeuckers durch ein minus von 7 At. Wasser unterscheiden. Diese braune Substanz ist Péligot's Melasinsäure. Sie stimmt mit Svanberg's Japonsäure ($C_{24}H_{10}O_{10}$) in der Zusammensetzung überein, löst sich aber in Alkohol leicht auf, was mit dieser nicht stattfindet. Neben diesen beiden Säuren bildet sich bei der Einwirkung der Alkalien auf Stärkeucker noch ein flüchtiger Stoff, welcher Silbersalz mit Leichtigkeit reducirt.

Wp.

Melasse (vergl. der Art. Zucker) heisst der bei der Darstellung des Rohzuckers aus dem Zuckerrohrsafte nebenbei gewonnene Syrup. Wenn der ausgepresste Saft gehörig geläutert und eingekocht ist, bringt man ihn in grosse hölzerne Kufen, in welchen man die Krystallisation des Rohzuckers durch öfteres Rühren befördert. Die krystallisirte Masse wird darnach in Fässer gethan, deren Dauben nicht völlig schliessen. Die durch die Zwischenräume abfließende Flüssigkeit ist die Melasse. Sie ist dickflüssig, braun und hat einen süßen Geschmack, in dem man jedoch auch etwas Salziges bemerkt. Nach Bouchardat sind die im Handel vorkommenden Melassen Gemenge von unverändertem Rohrucker und Traubenucker mit zwei Arten von unkrystallisirbarem Zucker. Sie enthalten überdies den größten Theil der in dem aus den Pflanzen ausgepressten Saft enthaltenen Salze, oder solcher, die sich erst bei der Bearbeitung desselben bilden, nämlich essigsäures Kali und essigsäuren Kalk, Chlorkalium, schwefelsäures Kali, phosphorsäuren Kalk, Kieselerde.

Der Saft des Zuckerrohrs scheint im frisch gepressten Zustande nur krystallisirbaren Zucker zu enthalten. Die Melasse entsteht erst im Laufe der Fabrikation vielleicht durch Einfluss von Säuren, welche sich dabei bilden. Auch die Salze scheinen dabei mitzuwirken, wenigstens vermehrt sich die Menge der Melasse, wenn das Zuckerrohr auf frisch gedüngtem Boden gebaut ist, welcher viele Salze enthält. Ferner varürt die Menge der Melasse je nach dem mehr oder minder günstigen Klima, in welchem das Zuckerrohr wächst. In sehr warmen Gegenden, wo dasselbe immer vollkommen reifen kann, giebt es weniger Melasse als in kalten, welche der Cultur weniger günstig sind.

In den Colonien wird ein großer Theil der Melasse zur Bereitung des Rums gebraucht. Die beim Runkelrübenzucker gewonnene ist so reich an Salzen und deshalb von so schlechtem Geschmack, dass sie auch fast nur zur Gewinnung von Branntwein dienen kann.

Wp.

Melathin s. Therythrin.

Melen I., Melensulphid s. Ueberschwefelblausäure.

Melen II. Der feste Kohlenwasserstoff, welcher sich bei der trocknen Destillation von Wachs bildet, und früher von Ettling u. A. für

identisch mit dem Paraffin (von Reichenbach) gehalten ward, ist nach Brodie verschieden von Paraffin; er entsteht aus dem Myricin des Wachses (s. Myricin, Verwandlungen durch Erhitzen).

Fe.

Melilith syn. mit Gehlenit.

Melilothencampher syn. mit Cumarin.

Melinum syn. mit Kadmium.

Melis nennt man in der Zuckerraffinerie eine Art von Hutzucker, welche hinsichtlich ihrer Reinheit in der Mitte zwischen dem sogenannten Lumpenzucker und der Raffinade steht.

Wp.

Melissenöl ist ein ätherisches Oel, welches man durch Destillation des Melissenkrauts, von *Melissa officinalis*, mit Wasser erhält. Die Ausbeute ist sehr gering, nach Dehne beträgt sie nur $\frac{1}{1920}$ vom Gewicht des Krauts. Das Oel ist leichtflüssig, blassgelb, mit der Zeit dunkler werdend. Es hat den sehr angenehmen citronenartigen Geruch der Pflanze. Specif. Gew. = 0,975. In der Kälte scheidet sich ein Stearopten daraus ab. Salpetersäure, in das Oel getropfelt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag und verwandelt dasselbe zuletzt in ein dunkelbraunes Harz. Es soll öfters verfälscht werden mit Citronöl und dem Oele von *Dracocephalum Moldavica*.

Wp.

Melissin. Ein der Reihe der Alkohole ($C_m H_{m+1} O + HO$) angehörender Körper, von Brodie ¹⁾ 1848 zuerst dargestellt.

Die Zusammensetzung ist: $C_{60} H_{61} O \cdot HO$.

Das Melissin bildet sich bei der Verseifung des Myricins, indem dieses unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt in Palmitinsäure und Melissinalkohol (s. Myricin).

Um Melissin darzustellen, wird Myricin mit Kali verseift, die verseifte Masse in Wasser gelöst, und mit Chlorbaryum gefällt; wird nun das getrocknete Barytsalz mit Aether ausgezogen, so scheidet sich beim Erkalten unreines Melissin daraus ab. Wird das unreine Product in Aether gelöst, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein reineres Melissin ab; will man es ganz rein haben, so muss man die noch warme Flüssigkeit durch einen warmen Wasserbadtrichter abfiltriren, sobald sich nur wenig Melissin abgeschieden hat. Das Product ist rein, die Ausbeute aber sehr gering. Es ist daher vortheilhafter, die rohe Myricinseife mit Wasser und Salzsäure zu kochen, das abgeschiedene Fett auszuwaschen und aus siedendem Alkohol zu krystallisiren; beim Erkalten der Lösung scheidet sich hauptsächlich unreines Melissin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder gereinigt wird; um die letzten Spuren fremder Substanzen abzuschneiden, wird das Melissin zuletzt noch aus rectificirtem Steinkohlentheeröl krystallisirt, in der Lösung bleibt hier ein fremder Körper, der von dem Melissin sich schwer trennt, ihm ähnlich und mit ihm gleich zusammengesetzt, aber nicht weiter untersucht ist.

Das Melissin hat einen seidenartigen Glanz, es schmilzt bei 85°, beim Erkalten wird es krystallinisch, und zeigt dann Streifen parallel der Richtung, in welcher die Abkühlung erfolgte.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 71, S. 147.

Verwandlungen des Melissins. Bei einer ziemlich hohen Temperatur wird das Melissin verflüchtigt, hierbei geht ein Theil desselben unverändert über, ein Theil wird unter Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff in festen Kohlenwasserstoff verwandelt.

Lässt man Chlorgas auf geschmolzenes Melissin einwirken, so geht Salzsäure fort, und es verwandelt sich in einen harzartigen durchsichtigen Körper, in Chlormelal $C_{60} \left\{ \begin{matrix} H_{44,5} \\ Cl_{14,5} \end{matrix} \right\} O \cdot HO$, d. i. die dem Chloral analoge Chlorverbindung des für sich nicht bekannten Melissinaldehydes $C_{60}H_{59}O \cdot HO$; es sind hier 2 Äquivalente Wasserstoff des Alkohols ausgeschieden, ohne durch Chlor ersetzt zu seyn.

Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich, wenn man sie kalt auf fein vertheiltes Melissin einwirken lässt, damit ohne es zu zersetzen, es bildet sich wahrscheinlich ein schwefelsaures Salz des Melissyloxyds.

Wenn man Melissin mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kalk vorsichtig erhitzt, so wird es unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt, und es bildet sich Melissinsäure. Am besten verfährt man so, dass man das Gemenge von Kali-Kalk und Melissin in eine lange Verbrennungsröhre bringt und diese mittelst Korke in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, so dass beim Erhitzen der letzteren das Gemenge wie im Luftbade erhitzt wird. — Durch Zerlegung des gebildeten melissinsauren Salzes mit Wasser und Säure erhält man die Melissinsäure, deren Zusammensetzung $HO \cdot C_{60}H_{59}O_3$ ist; sie schmilzt bei 88° — 89° , und zeigt sich beim Erkalten sehr krystallinisch, sie ist in Alkohol löslich. Wird die alkoholische Lösung dieser Säure mit überschüssigem Ammoniak, und dann kochend mit einer heissen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist versetzt, so fällt melissinsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{60}H_{59}O_3$, nieder. Fe.

Melissinsäure s. Melissin.

Mellan (Mellon, Liebig) nennt Berzelius ein in Verbindung mit verschiedenen Körpern, namentlich mit Metallen, sowie auch isolirt darstellbares Radical von der Formel C_6N_4 . Dasselbe wurde von Liebig (1829) entdeckt.

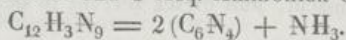
Mellan, sowie Verbindungen dieses Radicals bilden sich aus sehr verschiedenen Stoffen, aber immer nur durch die Einwirkung der Wärme. Für sich erhält man das Mellan durch gelindes Glühen von sogenanntem Schwefelcyan und den Schwefelcyanverbindungen der flüchtigen Metalle, wie Schwefelcyanquecksilber, Schwefelcyanammonium, ferner durch starkes Erhitzen von Melamin, Ammelin, Ammelid und Melam, welche sämmtlich als aus den Elementen von Cyansäure und Ammoniak unter Austreten von Wasser entstanden gedacht werden können. Das Schwefelcyan geht, wenn es bei starker Hitze aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, z. B. aus Schwefelcyankalium durch Chlor bei Glühhitze, in Mellan und andere Producte über. Auch beim Glühen von Chlorcyanamid oder Schwefelmellanwasserstoffsäure bleibt Mellan im Rückstand. In Verbindung mit Kalium erhält man Mellan beim starken Erhitzen von Ferrocyankalium mit Schwefel, sowie beim

Schmelzen von Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer oder Antimonchlorür.

Die Geschichte des Mellans und der Mellanverbindungen war in neuerer Zeit Gegenstand lebhafter Discussionen, welche die von Liebig zuerst aufgestellte und durch Versuche begründete Ansicht, dass das Mellan (C_6N_4) ein salzbildendes Radical sey, welches in Verbindung mit verschiedenen Metallen, sowie mit Wasserstoff dargestellt und von einem Metall auf ein anderes durch doppelte Zersetzung übertragen werden könne, nur noch fester begründet haben.

Die Grundlage der Formeln sämtlicher Mellanverbindungen ist die Beobachtung Liebig's, dass das freie Mellan sowohl, als auch die Mellanverbindungen beim Verbrennen mit Kupferoxyd ein Gasgemenge liefern, welches auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickstoffgas enthält. Die Theorie selbst, dass nämlich diese Verbindungen ein aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes Radical enthalten, ist von dieser Beobachtung unabhängig, weil sie sich auf andere Thatsachen stützt. Ergäben daher nach den neueren Mitteln der Gasanalyse ausgeführte Versuche, dass die Mellanverbindungen beim Verbrennen Kohlensäure und Stickstoff in einem anderen Verhältniss liefern, so würde wohl ihre Formel sich damit ändern müssen, aber nicht die Ansicht über die Constitution der Verbindungen.

Hinsichtlich einer anderen Frage, ob nämlich dieses Radical für sich darstellbar sey, sind die Ansichten der Chemiker noch getheilt; Laurent und Gerhardt ¹⁾ glauben durch die Analyse bewiesen zu haben, dass der nach verschiedenen Methoden dargestellte, Mellan genannte Körper die Formel: $C_{12}H_3N_9$ besitze, wonach er also die Elemente von 2 Aeq. Mellan und 1 Aeq. Ammoniak enthalten würde:



Es ist nun aber von Liebig hervorgehoben worden, dass der durch Glühen der verschiedenen Verbindungen erhaltene Rückstand alle Verunreinigungen enthalte, welche in den angewandten Materialien enthalten waren, und da derselbe durch Auflösen und Krystallisation nicht gereinigt werden könne, so sei der Analyse desselben wenig Werth beizulegen. Da ferner zur Entstehung des Mellans eine sehr bedeutende Hitze erforderlich sei, welche von dem Zersetzungspunkt desselben nicht sehr weit entfernt ist, so sei es nicht leicht, diesen Punkt so zu treffen, dass aller Wasserstoff aus dem Product entfernt bleibe. Mit ungleich größerer Sicherheit kann man aus dem Umstande auf die Abwesenheit von Wasserstoff in dem isolirten Mellan schließen, dass es aus wasserstofffreien Körpern dargestellt werden kann; so erhält man es aus wasserfreiem Schwefelcyankalium durch Behandlung mit trockenem Chlorgas bei Glühhitze, oder auch durch Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber.

Man hat daher bei dem freien Mellan stets einen Unterschied zu machen, zwischen dem rohen Mellan, welches reines Mellan vermengt mit anderen Stoffen enthält und zu den meisten im Folgenden beschriebenen Versuchen ebenso gut dient wie reines Mellan, und dem reinen Mellan.

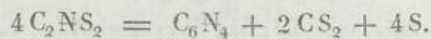
Rohes Mellan. Man stellt es am einfachsten durch Erhitzen

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XIX, p. 89.

von getrocknetem sogenannten Schwefelcyan dar, welches seiner Zusammensetzung nach als ein Gemenge von Schwefelcyan, Schwefelcyanwasserstoff und Wasser in verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden kann. Man hält die Temperatur anfangs nicht höher, als zur Austreibung des Schwefels erforderlich ist; am besten nimmt man die Operation in einem offenen Gefäß vor, so dass die gasförmig entweichenden Producte sogleich verbrennen. Zuletzt bedeckt man den Tiegel mit dem Deckel und erhitzt bis zum Glühen; doch ist übermäßige Hitze, in welcher am Boden zusammengesinterte Klumpen entstehen, zu vermeiden. Ein gutes Präparat ist hellgelb und wenig grau gefärbt.

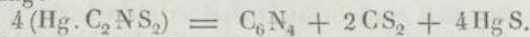
Auch beim gelinden Glühen von Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas erhält man Mellan, vermengt mit Chlorkalium. Am besten vermischt man feingepulvertes krystallisirtes Schwefelcyankalium mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Kochsalzes, bringt das Gemenge in eine Porcellanröhre und leitet, anfangs bei gelindem Erwärmen, getrocknetes Chlorgas darüber. Der Zusatz von Kochsalz bezweckt eine gröfsere Vertheilung des Schwefelcyankaliums, weshalb auch die Hitze nicht so hoch steigen darf, dass dieses schmilzt, wodurch dem Chlorgas weniger Berührungspunkte dargeboten würden. In dem Maafse als das Schwefelcyankalium zersetzt wird, verstärkt man die Hitze, bis zuletzt die Röhre rothglüht. Es verflüchtigen sich hierbei Chlorschwefel und Chlorcyan, die man in der abgekühlten Vorlage auffangen kann. Der Rückstand in der Röhre enthält Mellan vermengt mit Chlorkalium und Chlornatrium, die man durch Auskochen mit Wasser trennt. Das ausgewaschene Mellan wird getrocknet und gelinde geglüht.

Durch das Chlor wird hierbei das Schwefelcyan aus dem Schwefelcyankalium frei gemacht, und dieses zerfällt in der Wärme nach der Gleichung:



Schwefelcyan. Mellan.

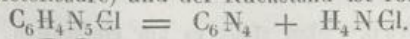
In ähnlicher Weise findet die Zersetzung der Schwefelcyanmetalle statt, nur dass in diesem Falle, statt freien Schwefels, ein Schwefelmetall gebildet wird, welches, wenn es flüchtig ist, ausgetrieben wird und Mellan hinterlässt; so zersetzt sich das Schwefelcyanquecksilber nach der Gleichung:



Schwefelcyanquecksilber. Mellan.

Das wasserhaltige sogenannte Schwefelcyan, liefert auch ein wasserstoffhaltiges Product. Wie das Auftreten von Chlorcyan bei der zweiten Darstellungsweise zeigt, finden noch secundäre Zersetzungen bei derselben statt.

Da bei der Darstellung des rohen Mellans nach den vorhergehenden Methoden zur Entfernung des ganzen Schwefelgehaltes eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so ziehen Laurent und Gerhardt es vor, das Chlorcyanamid durch Erhitzen zu zersetzen. Es sublimirt hierbei Salmiak (außerdem entweicht, nach Gerhardt und Laurent, freie Chlorwasserstoffsäure) und der Rückstand ist rohes Mellan:

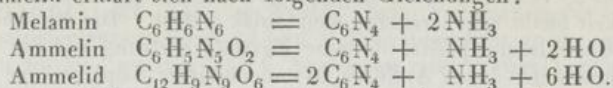


Chlorcyanamid. Mellan.

Da hierbei freie Chlorwasserstoffsäure auftritt, so enthält der

Rückstand, nach Laurent und Gerhardt, noch die Elemente von Ammoniak.

Die Bildung des Mellans beim Erhitzen von Melamin, Ammelin und Ammelid erklärt sich nach folgenden Gleichungen:



Das rohe Mellan besitzt je nach den zu seiner Darstellung verwendeten Materialien, und je nach der Temperatur, eine zwischen hellgelb und braungelb schwankende Farbe; der Kohlenstoffgehalt desselben zeigt zwischen 2 und 3 Procent schwankende Unterschiede. An kalte Kalilauge giebt dasselbe Mellanwasserstoffsäure ab, und der Rückstand ist hierauf reineres Mellan. Bei der Zersetzung des rohen Mellans durch starkes Glühen zeigen indessen die letzten Portionen des hierbei auftretenden Gasgemenges das richtige Verhältniss von 3 Vol. Cyangas (durch Kali absorbirbares Gas) auf 1 Vol. Stickstoffgas, und beim Verbrennen mit Kupferoxyd erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickstoffgas (Liebig¹⁾). Laurent und Gerhardt haben das rohe Mellan (erhalten durch Glühen von Chloreycyanamid, Ammelin, Ammelid und sogenanntem Schwefelcyan) analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	12	35,8	35,7 — 36,8
Wasserstoff	3	1,5	1,7 — 1,8
Stickstoff	9	62,7	— —

Das reine Mellan erhält man beim Erhitzen von Einfach-Mellanquecksilber, bis alles Quecksilber abdestillirt und das sich entwickelnde Gas zu $\frac{3}{4}$ von Kalilauge absorbirt wird.

Es ist ein hellgelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich ist. Von Kalilauge und von Salpetersäure wird es in der Wärme unter Zersetzung gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder fallen (Liebig).

Das reine Mellan wurde nie analysirt; aus den angeführten Gründen schließt man, dass es zusammengesetzt ist aus:

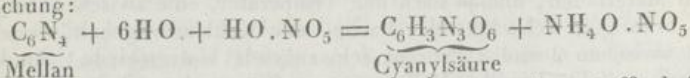
6 Aeq. Kohlenstoff	450	39,13
4 „ Stickstoff	700	60,87
1 „ Mellan	1150	100,00

Verwandlungen des Mellans. 1) Durch Erhitzen für sich. Bei einer Temperatur, in welcher das grüne Boucillenglas weich wird, zerfällt das Mellan in 3 Vol. reines Cyangas und 1 Vol. Stickstoffgas (Liebig). Außerdem tritt hierbei Blausäure auf (Völkel). Das aus Ammelid oder Chloreycyanamid dargestellte rohe Mellan entwickelt beim Erhitzen einen Geruch nach Blausäure und Ammoniak; bis zu Ende zeigen sich außerdem Nebel, welche sich zu einem gelben Beschlag verdichten (Laurent und Gerhardt).

2) Beim Erhitzen in trockenem Chlorgas giebt das Mellan einen weissen, flüchtigen Stoff, welcher einen reizenden Geruch besitzt und die Augen heftig angreift.

¹⁾ Annalen der Pharm., Bd. X, S. 5.

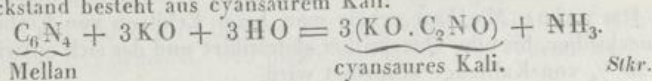
3) Durch Salpetersäure. Kocht man Mellan mit concentrirter Salpetersäure, so löst es sich allmählig unter Aufbrausen auf, und aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von Cyanylsäure, meistens gemengt mit Cyanursäure, aus. In der Flüssigkeit bleibt salpetersaures Ammoniak gelöst. Die hierbei entstehende Cyanylsäure besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure, und wird durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure in letztere Säure verwandelt. Diese Zersetzung des Mellans wird durch die Gleichung:



dargestellt. Da die Salpetersäure hiernach keinen Sauerstoff abgibt, so ist es auffallend, dass sie nicht durch andere Säuren ersetzt werden kann; die stets stattfindende Gasentwicklung rührt von secundären Zersetzungen her.

4) Durch Kalilauge. Das rohe Mellan löst sich beim Kochen mit Kalilauge leicht unter Entwicklung von Ammoniak auf, und bei mehrmals wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser scheiden sich endlich bei gehöriger Concentration der Lösung Krystallnadeln von cyamelursaurem Kali (s. d. Art. im Suppl.) aus, zu welchen beim Erkalten die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Flüssigkeit enthält außerdem Ammelid gelöst, welches durch Neutralisation der Mutterlauge mit Essigsäure gefällt werden kann (Henneberg).

Beim Schmelzen von Mellan mit Kalihydrat entweicht Ammoniak; der Rückstand besteht aus cyansaurem Kali.



Mellanverbindungen. Das freie Mellan vereinigt sich beim Erhitzen mit Kalium unter Feuerentwicklung zu Mellankalium; es treibt beim Erwärmen aus Jod-, Brom- und Schwefelcyankalium das Radical unter Bildung von Mellankalium aus. Die Verbindungen des Mellans mit den Alkalimetallen sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Weingeist, die mit den Erdmetallen lösen sich schwer in reinem, noch schwerer in salzhaltigem Wasser, und die Verbindungen mit den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich. Den in Wasser löslichen Mellanmetallen entziehen Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure das Metall und machen Mellanwasserstoffsäure frei, welche indessen eine gewisse Menge des Metalls hartnäckig zurückhält. Die Mellanmetalle nehmen, wenn sie aus wässriger Lösung sich abscheiden, meistens Krystallwasser auf, welches sie zum Theil erst in Temperaturen über 100° verlieren. Man bereitet die unlöslichen Mellansalze meistens aus dem Kaliumsalz, dessen Darstellung in dem Folgenden beschrieben ist.

Mellanammonium wird aus Mellanbarium durch Zersetzung mit kohlensaurem Ammoniak in Lösung, und durch Abdampfen daraus in Krystallen erhalten, welche dem Mellankalium vollkommen gleichen. Das Salz enthält Wasser, welches bei erhöhter Temperatur entweicht; bei stärkerer Hitze entwickelt sich Ammoniak und der gelbe Rückstand liefert ähnliche Producte wie die Mellanwasserstoffsäure (Liebig).

Mellanbarium fällt auf Zusatz von Mellankalium zu Chlorba-

riumlösung als dicker weißer Niederschlag, der in vielem kochenden Wasser sich löst und beim Erkalten in durchsichtigen kurzen Krystallnadeln sich wieder abscheidet. Diese enthalten 6 Aeq. Wasser, wovon 5 Aeq. (20,9 Proc.) bei 130° entweichen.

Mellanblei (Pb. $C_6N_4 + 5HO$). Beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Mellankalium fällt es als ein weißes Pulver nieder, welches durch Auskochen mit Wasser von anhängendem Kalisalz befreit wird. Getrocknet bildet es weiße, schwere Massen. Es verliert bei 100° 11,1 Proc. (3 Aeq.), und bei 120° im Ganzen 14,1 Proc. (4 Aeq.) Wasser. Erhitzt man es höher, so entwickelt sich Wasser, Ammoniak und Blausäure, später erscheint ein weißes Sublimat, wobei der Rückstand anfangs gelb, zuletzt rothbraun und mit Bleikörnern durchsät ist (l. Gmelin ¹).

Mellancalcium wird durch doppelte Zersetzung als dicker, weißer Niederschlag erhalten, welcher leichter als das Strontiumsalz in Wasser löslich ist, und leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aequivalente Wasser, wovon 3 Aeq. (18,1 Proc.) bei 120° entweichen.

Mellankalium: K. $C_6N_4 + 5HO$. Es ist schon erwähnt worden, dass dieses Salz beim Erhitzen von Mellan mit Kalium wasserfrei erhalten wird; man beobachtet hierbei stets eine Entwicklung von Ammoniak, welche durch die Verunreinigungen des rohen Mellans bedingt ist. Auch beim Schmelzen von Mellan mit Jod- oder Bromkalium entsteht Mellankalium, sowie beim Glühen von Schwefelcyankalium mit Mellan, Melam, Schwefelcyaneisen, Schwefelcyankupfer oder Antimonchlorür.

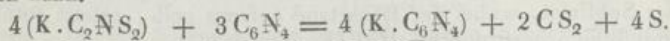
Da dieses Salz gewöhnlich den Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen Mellanverbindungen bildet, so soll die Bereitung desselben nach verschiedenen Methoden ausführlicher beschrieben werden.

1) Aus Schwefelcyankalium und rohem Mellan. Man bringt in einer tubulirten Retorte trockenes Schwefelcyankalium zum Schmelzen (am besten kleine Mengen über der Spirituslampe), und trägt unter Verstärkung des Feuers allmählig rohes Mellan (den durch Glühen von sogenanntem Schwefelcyan erhaltenen Rückstand) in kleinen Portionen ein. Bei jedesmaligem Zusatz beobachtet man eine starke Gasentwicklung, und neben freiem Schwefel zeigen sich Schwefelkohlenstoff und ammoniakalische Dämpfe. Hat man $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ von dem Gewicht des angewandten Schwefelcyankaliums an rohem Mellan eingetragen, wodurch die Masse ziemlich dickflüssig geworden ist, so erhöht man die Temperatur so weit, dass die Masse sich in schwach glühendem ruhigen Fluss befindet, und erhält sie darin, so lange sich noch entzündliches, beim Verbrennen nach schwefeliger Säure riechendes Gas entwickelt, und bis in dem Gasmengenge Cyangas auftritt. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse bilden sich darin, bei einer weit über dem Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums liegenden Temperatur, eine Menge feiner, sternförmig gruppirter Krystallnadeln von Mellankalium. Nach vollständigem Erkalten wird die Masse mit siedendem Wasser übergossen, die Lösung abfiltrirt und nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, wobei zuweilen ein schleimiger Stoff (Schwefelmellwasserstoffsäure?) in geringer Menge sich abscheidet, im Wasserbade concen-

¹) Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 252.

trirt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem krystallinischen Brei von wasserhaltigem Mellankalium. Gefärbte Krystalle reinigt man am besten durch Umkrystallisiren unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und etwas Thierkohle. Vor dem Erkalten wird die zugesetzte Essigsäure wieder mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Die Krystalle werden am besten mit Weingeist abgewaschen, und hierdurch zugleich das in der Mutterlauge noch gelöste Salz gefällt (Liebig ¹).

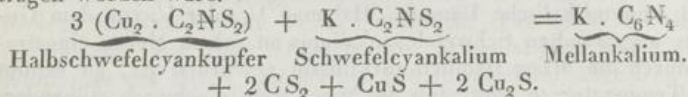
Bei dieser Darstellung scheidet das Mellan zuerst das Schwefelcyankalium ab, welches letztere wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellan zerfällt, wodurch eine neue Menge von Schwefelcyankalium zersetzt werden kann.



Schwefelcyankalium Mellan Mellankalium.

2) Aus Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer. Statt bei der vorhergehenden Methode das rohe Mellan vorher für sich darzustellen, kann man auch zu 3 Theilen trockenem Schwefelcyankalium, welches in einem eisernen Gefäß zum Schmelzen erhitzt ist, 2 Theile gut getrocknetes Halb-Schwefelcyankupfer (welches aus Schwefelcyankalium mit einer Mischung von Kupfervitriol und Eisenvitriol gefällt und in einer offenen Schale bis zum Braunwerden erhitzt wurde) in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren bringen, wobei jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen, durch Entwicklung von Schwefelkohlenstoff veranlasst, entsteht, welcher sich sogleich entzündet. Zuletzt verstärkt man die Hitze, bis der Boden des Gefäßes rothglüht, und erhält diese Temperatur, so lange noch Schwefelkohlenstoff wegeht. Ist diese Entwicklung beendigt, so setzt man auf je 16 Unzen Schwefelcyankalium, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Unzen feingeriebes und frisch geglühtes kohlensaures Kali zu, wodurch die dicke breiartige Masse dünnflüssiger wird, und eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure stattfindet. Sobald die Masse ruhig schmilzt, ist die Operation beendigt; nach dem Erkalten laugt man, wie bei dem ersten Verfahren, mit Wasser aus.

Es zersetzt sich bei diesem Verfahren das Schwefelcyankupfer in Mellan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelkupfer, und das freiwerdende Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium, wie wenn es direct eingetragen worden wäre.



Da sowohl Schwefelcyankupfer (nach Liebig), als auch Schwefelcyankalium frei von Wasserstoff und Sauerstoff erhalten werden kann, so ergiebt sich aus dieser Darstellungsweise auf das Bestimmteste, dass das beim Schmelzen entstandene Mellankalium keines von diesen Elementen enthält. Inwiefern der Zusatz von kohlensaurem Kali die Ausbeute an Mellankalium vermehren kann, lässt sich nach obiger Zersetzungsgleichung nicht erkennen. Uebrigens erhält man auch ohne Anwendung von kohlensaurem Kali reichliche Mengen von Mellankalium aus der geschmolzenen Masse.

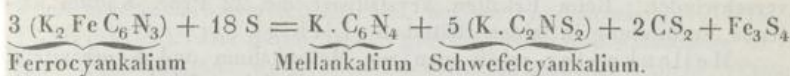
3) Aus Blutlaugensalz mit Schwefel. Auf eine vortheil-

¹) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LXI, S. 262.

hafte Weise lässt sich Mellankalium durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Schwefel bereiten. Man vermischt 1 Theil geröstetes Blutlaugensalz mit $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefel und schmilzt beide in gelinder Hitze, bis alles Cyankalium des Ferrocyankaliums in Schwefelcyankalium verwandelt ist. Man verstärkt hierauf die Hitze und glüht bis die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff aufhört, und das entweichende Gas mit der röthlichen Flamme des Cyans verbrennt. Auch soll es, nach Liebig, vortheilhaft seyn, 5 Proc. des angewandten Blutlaugensalzes an kohlen-saurem Kali zuzusetzen, wodurch die steifgewordene Masse wieder in Fluss geräth.

Auf diese Weise erhielt Gmelin zuerst zufällig Mellankalium, Liebig beschrieb hierauf obige Methode.

Die Erklärung des Vorganges kommt mit der vorhergehenden überein, insofern anfangs Schwefelcyaneisen neben Schwefelcyankalium gebildet wird, welches erstere sich in der Glühhitze unter Freiwerden von Mellan ähnlich wie das Schwefelcyankupfer zersetzt. Das freiwerdende Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium auf die früher beschriebene Weise. Es bleibt hierbei eine bedeutende Menge von Schwefelcyankalium übrig, welche man durch Behandlung mit Weingeist von dem Mellankalium trennt und als Nebenproduct gewinnt. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:

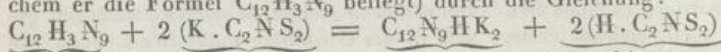


Das Mellankalium stellt im glühend geschmolzenen Zustande eine gelbliche klare Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer von sternförmig gruppirtten Nadeln gebildeten Masse erstarrt, in deren Innerem sich mit Nadeln angefüllte Höhlungen bilden. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Mellankalium in wasserhaltigen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche an der Luft bald verwittern und ihren Glanz verlieren. Es besitzt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction. In Alkohol ist es unlöslich; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Weingeist augenblicklich getrübt, und beim ruhigen Stehen scheiden sich Krystalle ab. Das aus wässriger Lösung krystallisirte Mellankalium enthält 5 Aeq. Krystallwasser (25,4 Proc.), wovon $\frac{1}{3}$ bei 120°, und der Rest bei 150°, oder nach dem Schmelzen unter schwachem Aufblähen weggeben. In verschlossenen Gefäßen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt das Mellankalium Stickstoffgas und Cyangas, unter Hinterlassung von Cyankalium. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt sich das Mellankalium, und bildet dabei neben cyansaurem Kali noch ein schwerlösliches Kalisalz. Platingefäße werden von schmelzendem Mellankalium stark angegriffen. Mit chlorsaurem Kali zusammen geschmolzen, verpufft es unter Feuererscheinung und bildet Chlorkalium, cyansaures Kali und ein aus Wasser in perlglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Von Salpeter wird es anfangs beim Zusammenschmelzen nicht zersetzt, allmählig aber in cyansaures Kali verwandelt. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Mellankalium, so entsteht ein weißer, schleimiger Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser nicht chlorfrei erhalten werden kann; derselbe löst sich in Ammoniak unter Gasentwicklung.

Die Zusammensetzung des trockenen Mellankaliums ist:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden (Liebig).
Kohlenstoff	6	27,4	25,7 — 26,1
Stickstoff	4	42,7	— —
Kalium	1	29,9	28,5
Wasserstoff	—	—	0,2 — 0,3
		100,0	

Die Formel $\text{K O} \cdot \text{C}_6 \text{N}_4 \text{H O}$, welche Gerhardt und Laurent früher dem bei 180° getrockneten Mellankalium gegeben haben, würde später von ihnen zurückgenommen; neuerdings schlägt Gerhardt ¹⁾ die Formel $\text{C}_{12} \text{N}_9 \text{H K}_2$ für das Mellankalium vor, welche mit den gefundenen Zahlen ziemlich gut übereinstimmt. Er erklärt die Entstehung des Mellankaliums aus Schwefelcyankalium und Mellan (welchem er die Formel $\text{C}_{12} \text{H}_3 \text{N}_9$ beilegt) durch die Gleichung:



Mellan Schwefelcyankalium Mellankalium Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Außer diesem neutralen Mellankalium existirt noch ein anderes saures Salz, welches man erhält, wenn zu einer warmen Lösung von Mellankalium so lange Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, bis der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln der Flüssigkeit nicht wieder verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt die 22 Proc. Kalium haltende Verbindung in feinen Blättchen (Liebig).

Mellankupfer erhält man aus Mellankalium und Kupfervitriol als papageigrünen, in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Es enthält 5 Aeq. Wasser (gefunden 23,9 Proc., berechnet 26,6 Proc.) wovon $\frac{4}{5}$ bei 120° unter Schwärzung des Salzes weggehen.

Mellanmagnesium. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird auf Zusatz von Mellankalium nicht sogleich getrübt; erst nach längerem Stehen scheidet sich Mellanmagnesium in feinen, weissen, verfilzten Nadeln ab.

Mellannatrium krystallisirt in weissen, seidartig glänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Man stellt es am einfachsten durch Behandlung von Mellanbarium mit kohlen saurem Natron dar.

Einfach-Mellanquecksilber. Beim Vermischen kalter Lösungen von Sublimat und Mellankalium, scheidet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag ab; bei gelindem Erwärmen wird die Flüssigkeit unter Abscheidung eines feinen weissen Pulvers milchig; der Niederschlag enthält außer Quecksilber auch Kali. Mischt man beide Lösungen kochend zusammen, so bleibt die Flüssigkeit einen Augenblick ganz klar und trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung eines kalifreien Niederschlags.

Halb-Mellanquecksilber. Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul geben mit Mellankalium dicke flockige Niederschläge, welche beim Glühen Blausäure entwickeln, und daher Mellanwasserstoffsäure beigemischt enthalten, die durch die freie Säure der Lösung niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird beim Trocknen grau und giebt beim Erhitzen metallisches Quecksilber ab, wobei er sich wahrscheinlich in die vorhergehende Verbindung verwandelt.

¹⁾ Compt. rend. par Gerhardt et Laurent, 1851, p. 104.

Mellansilber: $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{N}_4$. Mellankalium giebt mit Silberlösung einen weißen, gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 120° wasserfrei ist. Die Zusammensetzung desselben ist:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.			
			Liebig.		Gerhardt und Laurent.	
Kohlenstoff	6	18,0	17,0	— 18,4	17,0	— 17,8
Stickstoff	4	28,0	—	—	—	—
Silber	1	54,0	53,0	—	52,2	—
Wasserstoff	—	—	0,2	— 0,3	0,4	— 0,5
		100,0				

Mellanstrontium wird wie Mellanbarium erhalten, und ist leichter als dieses löslich. Die siedende Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei.

Mellanwasserstoffsäure (Hydromellan). Auf Zusatz von Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zu der verdünnten Lösung der Mellanmetalle scheiden sich weiße Flocken aus; bei größerer Concentration der Lösung verdickt sich dieselbe zu einem weißen Brei von Mellanwasserstoffsäure. Der Niederschlag enthält indessen viel Kalium und ist richtiger als ein saures Mellansalz zu betrachten. Zersetzt man in heißem Wasser vertheiltes Mellankupfer oder Mellanblei durch Schwefelwasserstoff, und verdampft das Filtrat, so erhält man fast kaliumfreie Mellanwasserstoffsäure in weißen, undurchsichtigen Häuten (L. Gmelin). Die durch Säuren gefällte Mellanwasserstoffsäure ist in trockenem Zustande weiß, wie Kreide abfärbend, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heißem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, Aether und Oelen. Sie röthet Lackmus und gehört zu den stärkeren Säuren, insofern als sie mehrere organische Säuren aus ihren Kalisalzen austreibt. Sie löst sich mit Leichtigkeit in essigsäurem Kali und entwickelt aus trockenem Jodkalium beim Erhitzen Jod und Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen für sich giebt sie anfangs Stickstoff und Blausäure aus, später wird sie gelb und entwickelt Cyangas. Kocht man Mellanwasserstoffsäure mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure einige Stunden lang, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten sich nicht trübt und Ammoniaksalze und andere Stoffe gelöst enthält (Liebig). Die Mellanwasserstoffsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte; Zusatz von Wasser macht die Lösung milchig, es scheidet sich aber nur wenig ab (Gmelin).

In Betreff der Zusammensetzung der Mellanwasserstoffsäure weichen die Angaben der verschiedenen Chemiker bedeutend von einander ab. Liebig veröffentlichte keine Analyse der Mellanwasserstoffsäure, weil es ihm nicht gelang, dieselbe frei von Kalium darzustellen. Die durch Salpetersäure gefällte Mellanwasserstoffsäure liefs beim Verbrennen 17 Proc. Cyankalium zurück, und ist daher ein saures Kaliumsalz nach der Formel $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{N}_4 + 2 (\text{H} \cdot \text{C}_6\text{N}_4)$ zusammengesetzt. Liebig erhielt beim Verbrennen der bei 100° getrockneten Mellanwasserstoffsäure auf 100 Theile Kohlensäure 9,6 bis 7,3 Thle. Wasser (nach einer früheren Angabe 19,6 bis 27,3 Thle.). Nach der Formel $\text{H} \cdot \text{C}_6\text{N}_4$ müsste man auf 100 Thle. Kohlensäure 6,8 Thle. Wasser erhalten. Laurent und Gerhardt fanden in der aus reinem Mellankalium gefällten Säure 33,0 Proc. Kohlenstoff und 1,3 Proc. Wasserstoff. Diese

bei 180° getrocknete Säure verlor etwa 15 — 16 Proc. Wasser, als sie höher erhitzt wurde. Diese Angaben lassen sich mit der Zusammensetzung der übrigen Mellanverbindungen nicht in Uebereinstimmung bringen.

Wässrige Lösungen des Mellankaliums fällen Alaunerde- und Titanoxydsalze weifs, Chromoxydsalze bläulichweifs, Wis-muth-, Zink- und Kadmiumsalsalze weifs, Eisenoxydsalze dunkelgelb, Eisenoxydulsalze weifs, etwas grünlich, Kobaltsalze blass rosenroth, Nickelsalze bläulichweifs, Kupferoxydulsalze citronengelb, Chlorgold gelbweifs, Platinchlorid braun-gelb.

Stkr.

Mellanwasserstoffsäure s. Mellanverbindungen

Mellit s. Honigstein.

Mellithsäure¹⁾ (Honigsteinsäure), Säure im Honigstein (s. d.). Von Klaproth entdeckt, besonders von Wöhler näher untersucht. Bis jetzt nicht künstlich darstellbar.

Formel der krystallisirten Säure $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3$ (Wöhler); in dem Blei und Silbersalz C_4O_3 (Liebig und Wöhler). — Atomgewicht = 712,5.

Die Mellithsäure unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Bernsteinsäure nur durch 2 Aeq. Wasserstoff, doch hat es bis jetzt nicht glücken wollen, aus letzterer jene hervorzubringen.

Aus dem Honigstein ist die vollkommen reine Mellithsäure nur auf umständliche Weise zu erhalten: Das gepulverte Mineral wird mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak gekocht, von dem Ungelösten — Thonerde mit etwas Mellithsäure — filtrirt und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen kohlen-sauren Ammoniaks anhaltend gekocht. Das mellithsaure Ammoniak verliert beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und das saure Salz löst dann wieder etwas Thonerde auf. Um diese zu entfernen, muss die vom kohlen-sauren Ammoniak befreite Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak versetzt und von der gefällten Thonerde filtrirt werden, dann lässt man das Salz anschiefsen und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak. Es sind besondere Vorrichtungsmaafsregeln nöthig, um aus diesem Salze ein anderes ammoniakfreies Salz zu bereiten, das sich zur Darstellung der krystallisirten Säure eignet. Die Auflösung des mellithsauren Ammoniaks kann man entweder tropfenweise in einen Ueberschuss einer siedend heifsigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen lassen und den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure zersetzen, oder man muss das mellithsaure Ammoniak mit überschüssigem Baryt kochen und das Barytsalz mit Schwefelsäure digeriren (Erdmann u. Marchand), oder endlich die Ammoniakverbindung mit essigsäurem Bleioxyd fällen, den ammoniakhaltigen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzen, die saure abfiltrirte Flüssigkeit wieder mit essigsäurem Bleioxyd fällen und abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegen; wiederholt man diese

Literatur. ¹⁾ Crell's chem. Ann. 1800, Bd. I, S. 1. — Ann. der Physik, Bd. VII, S. 325, Bd. LII, S. 600. Bd. XVIII, S. 161. — Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 252, Bd. LXVI, S. 46. Journal f. prakt. Chemie Bd. XLIII, S. 129, Bd. LII, S. 432.

Operation noch einmal, so ist die abgeschiedene Flüssigkeit vollkommen frei von Ammoniak (Erdmann u. Marchand). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Mellithsäure dampft man zur Krystallisation ab, und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt erst aus ganz concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten, seidglänzenden Masse. Die Krystalle enthalten 1 At. basisches Wasser, welches bei 200° noch nicht entweicht. Sie sind luftbeständig, schmecken stark sauer, schmelzen beim Erhitzen und verbrennen an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefäße erhitzt wird sie zersetzt, der größte Theil sublimirt als Pyromellithsäure. Merkwürdig ist die Beständigkeit der Mellithsäure Säuren gegenüber. Kalte, concentrirte Schwefelsäure verändert sie nicht, von kochender wird sie gelöst; die Schwefelsäure kann ganz abgedampft werden und lässt sie unverändert zurück. Selbst von kochender rauchender Salpetersäure wird die Mellithsäure weder aufgelöst noch angegriffen. — Durch Kochen mit Alkohol wird sie in eine neue, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure verwandelt (wahrscheinlich Aethermellithsäure, s. d. Supplement).

Lp.

Mellithsaure Salze. Nur die mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser; man stellt sie am besten durch Zusammenbringen der reinen Säure mit der passenden Menge Basis dar, die unlöslichen durch doppelte Zersetzung eines mellithsauren Alkalis mit einem löslichen Salze der andern Basis, wobei man sich zu erinnern hat, dass der Niederschlag fast immer alkalihaltig ausfällt. Erhitzt man die mellithsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so destillirt mit der Schwefelsäure Pyromellithsäure über, während ein schwefelsaures Salz zurückbleibt.

Mellithsaures Ammoniumoxyd, neutrales. Durch Kochen des Honigsteins mit kohlensaurem Ammoniak zu erhalten (vergl. Mellithsäure). Unter Umständen, die noch nicht bekannt sind, kann es in zwei nicht von einander ableitbaren Formen des zwei- und zweigliedrigen Systems krystallisiren, welches seinen Grund entweder in einem Dimorphismus der Substanz, oder in einem verschiedenen Wassergehalte hat. Beide Arten halten sich, so lange sie in der Flüssigkeit sind, vollkommen glänzend und durchsichtig; die eine, von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{O}_3 + 3\text{HO}$, kann, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, aus der Mutterlauge genommen werden, nach kürzerer oder längerer Zeit wird sie jedoch auch milchweifs, welches mit einem Verluste an Wasser — wahrscheinlich 1 Aeq. — verbunden ist; die andere verliert sogleich, selbst auf feuchtem Fließpapiere oder in einem verschlossenen Glasröhrchen, ihre Durchsichtigkeit. — Beide reagiren schwach sauer. Beim Verdampfen verliert die Lösung Ammoniak und das entstehende saure Salz ist viel leichter löslich; aus seiner concentrirten Lösung scheidet sich bei Zusatz von concentrirtem Ammoniak fein krystallinisches neutrales Salz ab. Erhitzt man das Salz bis 150°, so verliert es viel Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige Körper: saures euchronsäures Ammonium-

oxyd und Paramid (s. Euchronsäure und Paramid). In höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter. — Zweifach mellithsaurer Ammoniumoxyd entsteht durch Behandeln von Paramid mit Wasser von 200°. — Dreifach mellithsaurer Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O} \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$, bildet sich, wenn man Euchronsäure mit Wasser bis 200° erhitzt. Auch durch Fällen von Kupfervitriol mit neutralem mellithsauren Ammoniak, Auswaschen des Niederschlags und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man es nach Abdampfen der sauren Flüssigkeit in Krystallen, welche dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören.

Mellithsaurer Aethyloxyd ist bis jetzt nur in Verbindung mit mellithsaurem Baryt als äthermellithsaurer Baryt bekannt (s. Aethermellithsäure, Supplement).

Mellithsaurer Baryt. Er scheidet sich bei doppelter Zersetzung als eine dicke gallertförmige Masse aus, die jedoch zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnter Lösung wird er in feinen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen bildet er eine fast silberglänzende, blättrige Masse. Dieses Salz enthält 1 Aeq. Wasser, welches erst bei ungefähr 330° weggeht.

Mellithsaurer Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3$, entsteht durch Fällen von essigsaurer Bleioxyd mit reiner Mellithsäure. Schneeweisses, schweres Pulver, das hartnäckig etwas hygroskopisches Wasser zurückhält.

Mellithsaurer Kali, neutrales: $\text{KO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 3\text{HO}$, ist ein leicht verwitterndes Salz. Es ist isomorph mit der einen Form des neutralen Ammoniaksalzes. — Aenderthalbmellithsaurer Kali: $2\text{KO} \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 9\text{HO}$. Es wird als feines Krystallpulver gefällt, wenn man zur concentrirten Auflösung des neutralen Salzes freie Mellithsäure fügt; in heißem Wasser wieder aufgelöst, krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden breiten Krystallen. — Zweifach mellithsaurer Kali: $\text{KO} \cdot 2\text{C}_4\text{O}_3 + 5\text{HO}$, wird durch Hinzufügen einer so großen Menge freier Mellithsäure zum neutralen Salze, als dieses schon enthält, dargestellt. Es bildet große durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen, und zuweilen mit Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser und wird milchweiß, ohne zu zerfallen; das letzte Atom Wasser geht erst bei Zerstörung der Säure fort.

Zweifach mellithsaurer Kali mit salpetersaurer Kali: $\text{KO} \cdot \text{NO}_3 + 4(\text{KO} \cdot 2\text{C}_4\text{O}_3) + 10\text{HO}$. Es entsteht immer als weißer krystallinischer Niederschlag, wenn die concentrirte Lösung einer der vorhergehenden Kaliverbindungen mit Salpetersäure versetzt wird. Man erwärmt die Flüssigkeit wieder und lässt es dann durch langsames Erkalten krystallisiren. Die Form ist ein unsymmetrisches, sechsseitiges Prisma, an den Enden mit Zuschärfungen versehen, die auf zwei Flächen des Prismas aufgesetzt sind. Bei 150° verliert es 6 Aeq. Wasser, die übrigen 4 Aeq. gehen erst bei Zerstörung des Salzes fort; stärker erhitzt bläht es sich stark auf und verglimmt auch bei Luftabschluss.

Mellithsaurer Kupferoxyd. Fällt man ein Kupfersalz mit mellithsaurem Kali oder Ammoniak, so wird der Niederschlag kali- oder ammoniakhaltig. — Neutrales: $\text{CuO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 4\text{HO}$. Auf Zusatz von Mellithsäure zu einer kochenden Lösung von essigsaurer Kupferoxyd entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen unter Verlust

von Säure krystallinisch wird. Lufttrocken hat er die angeführte Zusammensetzung. — Anderthalb mellithsaures Kupferoxyd: $2\text{CuO} \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 12\text{HO}$. Essigsaures Kupferoxyd und Mellithsäure werden kalt vermischt. Bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit bildet sich eine dicke, hellblaue Gallerte, woraus sich beim Stehen kleine Krystallpünktchen absondern, die allmählig zu messbaren Krystallen anwachsen. Erhitzt man mellithsaures Kupferoxyd in einer Retorte, so sublimiren gelbliche Nadeln in Blättern und ein öartiger Körper geht über. In heissem Wasser löst sich der größte Theil, es bleibt ein dem verdickten fetten Oele ähnlicher Körper von widrigem Geruch zurück, und beim Erkalten der heißen Lösung scheiden sich gelbe Krystalle ab, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie sind fast geruchlos, schmelzbar, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Aus einem Pfunde des Kupfersalzes bekommt man nur etwa 0,5 Gr. dieses Körpers.

Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $(3\text{CuO} + \text{NH}_3\text{O}) \cdot 4\text{C}_4\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Es entsteht durch Fällen von neutralem mellithsauren Ammoniak mit Kupfervitriol. Der Niederschlag ist hellblau und voluminös, verwandelt sich aber beim Auswaschen in mikroskopische Krystalle. Bei 120° wird er grünlichblau und verliert Wasser mit Spuren von Ammoniak, er hat dann die oben angeführte Zusammensetzung. In Ammoniak löst er sich leicht und beim Verdampfen desselben schießen dunkelblaue, rhomboëdrische Krystalle an, die an der Luft Ammoniak verlieren und schnell grün werden.

Mellithsaure Magnesia. Beim Sättigen der Mellithsäure mit frisch gefällter kohlen-saurer Magnesia scheiden sich ölige Tropfen ab von der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 7\text{HO}$. Erwärmt man die Flüssigkeit, so werden die Tropfen trübe und verlieren 1 Aeq. Wasser; sie erstarren nach dem Abgießen der Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse, die in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist; aus der Lösung setzen sich beim Verdunsten concentrisch gruppirte Krystallnadeln ab. Auf Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung wird diese trübe, und nach einigen Stunden setzen sich kleine vierseitige Prismen daraus ab, die 7 Aeq. Wasser enthalten; wird mehr Alkohol hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit noch nach acht Tagen trübe, von kleinen, mikroskopischen Nadeln, die darin suspendirt bleiben und deren Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$ ist. Bei 100° verlieren diese Salze 4 Aeq. Wasser, bei 150° das mit 7 Aeq. Wasser 2 Aeq., das andere nur 1 Aeq., das letzte Aequivalent entweicht erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz zersetzt wird. (Karmrodt.)

Mellithsaures Manganoxydul: $\text{MnO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$. Mellithsäure wird mit frisch gefälltem kohlen-sauren Manganoxydul gesättigt. Die klare Flüssigkeit wird beim Erwärmen trübe, von einem sich abscheidenden weissen Pulver, das unter dem Mikroskop aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehend erscheint. In kaltem Wasser ist es leichter löslich als in heissem. (Karmrodt.)

Mellithsaures Natron. Das Salz kann mit zweierlei Wassergehalt krystallisirt erhalten werden; $\text{NaO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 6\text{HO}$ schießt beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung in großen, stark gestreiften und unregelmäßigen Krystallen an, die sich durch einen schwachen Perl-

mutterglanz auszeichnen; $\text{NaO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 4\text{HO}$ krystallisirt in breiten, dünnen Nadeln aus einer warmen, concentrirten Lösung.

Mellithsaurer Nickeloxyd: $\text{NiO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 8\text{HO}$. Wird erhalten durch Sättigen von Mellithsäure mit frisch gefälltem kohlen-saurem Nickeloxvd in der Wärme. In dem Maasse als die Säure neu-tralisirt wird, scheidet sich eine grüne, ölige Masse ab, die beim Erkal-ten trübe und fester wird; man reinigt sie durch Auskneten unter Was-ser. Allmähig wird sie hart und krystallinisch, und bekleidet sich an der Oberfläche mit sehr kleinen Krystallblättchen. In Wasser ist sie schwer löslich, sehr leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100° verliert sie 4 Aeq., bis 180° noch 3 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent kann aber nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden. — $\text{NiO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Aus der Flüssigkeit, aus welcher sich das vorige Salz ausgeschieden hat, setzt sich dieses beim Verdun-ten in Form kleiner rhombischer Prismen ab. In Wasser und Säuren ist es viel leichter löslich als jenes. (Karmrodt.)

Mellithsaurer Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_4\text{O}_3$. Mellithsaurer Am-moniak wird tropfenweise in einen Ueberschuss einer kochenden Auf-lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen gelassen. Mischt man die kalten Lösungen, so enthält der Niederschlag immer etwas Ammoniak. Auch freie Mellithsäure fällt essigsaurer oder salpetersaurer Silberoxyd. Es ist ein krystallinisch glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop in farblosen, quadratischen, gewöhnlich an den Ecken abgestumpften Ta-feln erscheint. Eine Spur Wasser wird hartnäckig noch bei 140° zurück-gehalten, aber viel weniger als 1 At. ausmachen würde; stärker erhitzt verpufft es schwach.

Mellithsaurer Silberoxyd-Kali wird erhalten, wenn eine durch Salpetersäure etwas saure Lösung von mellithsaurem Kali mit Silberlösung vermischt wird. Nach einiger Zeit setzen sich aus der klar gebliebenen Flüssigkeit kleine sechsseitige Prismen mit gerade an-gesetzter Endfläche ab. Sie sind durchsichtig, stark glänzend, verlieren beim Erhitzen erst Wasser, werden undurchsichtig und blähen sich darauf plötzlich mit einer Art Verpuffung zu einer langen, gewundenen Gestalt auf, die aus metallischem Silber und kohlen-saurem Kali besteht.

Mellithsaure Thonerde: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{O}_3 + 18\text{HO}$. Bildet den Honigstein (s. d.). Von derselben Form und Zusammensetzung bekommt man dieselbe, wenn man Thonerde, welche Mellithsäure enthält, in Sal-petersäure auflöst und die durch Abdampfen concentrirte Lösung lange stehen lässt. — Alaunlösung giebt, mit mellithsaurem Ammoniak ver-mischt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der mehr Wasser und weniger Thonerde enthält. Lp.

Melon, syn. mit Mellan.

Melonwasserstoffsäure, syn. mit Mellanwasser-stoffsäure.

Menakan, Menakanit, Menak-Eisenstein, Menakerz, sind Benennungen für Titaneisen (s. d.) und Titanit (s. d.), welche von einem der Fundorte dieser Mineralien — Menakan in Cornwallis — entnommen sind. Th. S.

Mendipit, Basisches Chlorblei, Bleierz von Mendip, ist ein Mineral von der Zusammensetzung $PbCl + 2PbO$, welches in Krystallen (rhombischen Säulen) und krystallinischen Massen in den Mendiphügeln bei Churchill in Sommersetshire gefunden wird. *Th. S.*

Mengit (nach dem Mineralienhändler Menge) sind zwei Mineralien benannt worden, deren gewöhnlichere Namen Ilmenit (s. Titanisen) und Monagit sind. *Th. S.*

Menilith s. Opal.

Menispermin ¹⁾ ist ein den Alkaloiden ähnlicher Körper, welcher sich nebst Paramenispermin und einer gelben alkaloidischen Materie in der Schale der Kokkelskörner (*Menispermum Cocculus*) findet. Formel: $C_{18}H_{12}NO_2$.

Zur Darstellung desselben nimmt man entweder die Schale allein, oder verfährt, da sie schwer von dem Innern zu trennen ist, auf folgende Weise: Die Kokkelskörner werden zerstampft und in der Siedhitze mit Alkohol von 0,833 specif. Gew. ausgezogen. Den Alkohol destillirt man ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt heifs. Aus dem Filtrat schieft ein anderer Bestandtheil der Kokkelskörner, das Pikrotoxin an, wenn man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit einigen Tropfen Säure vermischt. Dasjenige, was vom heifsen Wasser nicht aufgenommen wurde, extrahirt man mit einer sehr verdünnten Säure und schlägt den Auszug mit Ammoniak nieder. Der braune Niederschlag wird mit Wasser, welches ein wenig Essigsäure enthält, behandelt. Dabei bleibt eine schwarzbraune Materie ungelöst. Die Auflösung fällt man wieder mit Alkali. Der Niederschlag wird allmähig körnig. Durch Schütteln mit etwas kaltem Alkohol befreit man ihn von der gelben basischen Substanz, welche vielleicht ein Gemisch von Menispermin mit andern fremdartigen Materien ist, und extrahirt dann mit Aether, bei dessen Verdunstung des Menispermin zurückbleibt. Das nicht in Aether Lösliche ist Paramenispermin. Das Menispermin ist weifs, undurchsichtig, dem Cyanquecksilber ähnlich, und krystallisirt in vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Es hat keinen Geschmack und scheint auch keine bedeutende Wirkung auf den thierischen Organismus zu üben. Bei $+ 120^{\circ}$ schmilzt es, in höherer Temperatur wird es zersetzt. Von Wasser wird es nicht gelöst, wohl aber von Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und schieft aus diesen Auflösungen in Krystallen an. Concentrirte Salpetersäure bildet damit neben Oxalsäure eine gelbe Substanz. Mit Schwefelsäure giebt das Menispermin ohne Zersetzung eine krystallinische Verbindung, welche bei $+ 165^{\circ}$ schmilzt, in höherer Temperatur aber unter Zersetzung Schwefelwasserstoff entwickelt.

Das Paramenispermin ist nach den Analysen von Pelletier und Couerbe mit dem Menispermin isomerisch. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis, und bildet dabei, besonders auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Gefäfswänden, sternförmig strahlige Gruppierungen. Es schmilzt etwa bei $+ 250^{\circ}$ und läfst sich in einer unten zugeschmolzenen Röhre vollständig sublimiren. Die

¹⁾ Pelletier u. Couerbe, Annal. de chim. et de phys., [2] T. LIV, p. 178.

Dämpfe bilden beim Abkühlen einen schneeartigen Niederschlag. In Wasser ist das Paramenispermin wenig löslich, ebenso in Aether, aber in absolutem Alkohol löst es sich um so leichter, je wärmer derselbe ist. Von verdünnten Säuren wird es zwar aufgelöst, aber diese werden dadurch nicht neutralisirt. Concentrirte Mineralsäuren zeigen bei + 14° nur wenig Wirkung auf das Paramenispermin, in der Hitze zersetzen sie es in verschiedene Produkte. Wp.

Menispermensäure ist eine problematische Säure, welche Boullay in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*) gefunden haben will, die aber nach ihm weder von Casaseca noch von Pelletier dargestellt werden konnte. Sie soll sich aus der alkoholischen Mutterlauge, woraus das Pikrotoxin durch Krystallisation abgeschieden worden, durch Verdunstung gewinnen lassen und einen krystallinischen Körper darstellen, der geschmacklos ist, Lackmus röthet, sich in Wasser wenig löst und mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen giebt. Wp.

Mennige s. Bleioxyd-Sesquioxid. Bd. I, S. 826.

Menschenfett s. Fette.

Menstruum, von *mensis*, Monat; ist eine Bezeichnung für jede Flüssigkeit, die als Auflösungs- oder Extractionsmittel dient. Der Name rührt daher, dass man früher solche Flüssigkeiten sehr lange, etwa einen Monat lang, einwirken liefs. Wp.

Mensur werden die von den Apothekern vielfach benutzten Gefäße von Zinn, Porcellan oder Glas genannt, in welchen durch Striche in verschiedener Höhe und beigesezte Zahlen die Mengen von Flüssigkeiten zu erkennen sind, welche sie, bis zu einem bestimmten Punkte angefüllt, enthalten. Auf gläsernen Messuren oder Maafsgläsern werden die Striche und Zahlen am besten auf der Außenfläche eingeschliffen oder eingätzt, in Porcellanmessuren pflegt man die Striche einzubrennen, in Zinnmessuren gravirt man früher meistens die Striche und Zahlen. Die dadurch entstehenden Vertiefungen sind aber schwer zu reinigen. Deshalb werden dieselben jetzt meist vertieft in die Form geschnitten, worin das Gefäß gegossen wird, treten daher auf diesem selbst erhaben hervor. V.

Menthen. Formel: $C_{20}H_{18}$ (Walter 1). Dieser Körper ist von Walter aus dem Pfeffermünzölstearopten = $C_{20}H_{20}O_2$, welches sich besonders aus amerikanischen Pfeffermünzöl bei längerer Aufbewahrung freiwillig absetzt, in der Art dargestellt, dass er dasselbe in einer tubulirten Retorte schmelzen liefs und dann kleine Portionen wasserfreier Phosphorsäure hinzufügte, bis keine Erwärmung mehr eintrat. Das Ganze, bestehend aus zwei Schichten, wovon die obere blutroth und

1) Compt. rend. 1838, No. 15. Annal. de Chimie et de Physique 1839, Septbr., p. 83—109.

leicht beweglich, die untere aber dunkel und dicklich war, wurde destillirt und das Destillat noch zweimal über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. Vergleicht man die obigen Formeln, so ergibt sich, dass die Bildung des Menthens auf der Wegnahme von 2 At. Wasser aus dem Stearopten durch die Phosphorsäure beruht. Doch ist der Bildungsprocess vielleicht nicht so einfach, da der Rückstand immer glänzend schwarz gefärbt ist.

Das Menthen ist eine farblose, klare Flüssigkeit von erfrischem Geruch und Geschmack. Es siedet bei $+ 163^{\circ}$. Specif. Gewicht bei $+ 21^{\circ} = 0,851$. Von Alkohol, Aether, Terpentinöl und Holzgeist wird es aufgelöst, nicht aber von Wasser. Kalium zeigt keine Wirkung darauf, auch kalte Schwefelsäure nicht. Mit Salzsäure färbt sich das Menthen in der Kälte gelb, in der Hitze roth. Brom giebt damit eine violettrothe Verbindung, Jod färbt es roth. Leitet man längere Zeit Chlorgas durch Menthen, so färbt es sich unter Entwicklung von Salzsäure gelb, wird dickflüssig und schwerer als Wasser. Nachdem das Product mit einer Auflösung von kohlenurem Natron gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden, hat es die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}Cl_5$. Es sind folglich in demselben 5 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Zwei andere Chlorverbindungen erhält man durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pfeffermünzstearopten. Eine davon entspricht der Formel $C_{20}H_{18}Cl$, die andere der Formel $C_{20}H_{17}Cl$. Salpetersäure oxydirt das Menthen, doch gelingt es nicht, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Walter bekam bei längerer Einwirkung der Salpetersäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_9O_9$.

Das Menthen bildet sich auch, wenn Pfeffermünzstearopten mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt wird. Der Destillationsrückstand enthält vielleicht Menthenschwefelsäure, doch gelang es Walter nicht, diese rein darzustellen.

Wp.

Menyanthin ist ein von Brandes aus dem Biberklee (*Menyanthes trifoliata*) dargestellter Bitterstoff. Er bereitete denselben auf folgende Weise: Das zerschnittene Kraut wurde mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist durch Destillation größtentheils wieder gewonnen. Es hatte sich dabei eine harzige Masse ausgeschieden. Nachdem diese durch Filtriren entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Hefe in Gährung versetzt, um einen Zuckergehalt zu zerstören und dann auf jedes Pfund des angewandten Krautes mit 2 Unzen Bleioxydhydrat digerirt. Sie nahm dadurch eine hellgelbe Farbe an. Man filtrirte, entfernte aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und ließ in gelinder Wärme verdampfen. Es blieb ein dunkles Extract zurück, welches wiederholt mit Alkohol von 98 Proc. digerirt, eine stark bittere Tinctur gab, die, mit Thierkohle möglichst entfärbt, schwach schillerte. Im Vacuum verdampft hinterließ sie das Menyanthin als eine zähe, hygroskopische, an der Oberfläche körnige, aber nicht krystallinische, gelbliche Substanz, welche stark bitter schmeckte, in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich war. Durch Erwärmung wurde dies Menyanthin leicht braun und nahm einen andern Geschmack an. Durch Wiederauflösen in 2—3 Thln. kaltem Wasser, Filtriren

und Verdunsten liefs sich noch eine wenig bräunliche, ölig fettige Substanz daraus abscheiden. Wp.

Mephitische Luft nennt man Luft, die entweder wegen Beimengung erstickender Gasarten, z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder wegen Mangels an Sauerstoff zum Athmen untauglich ist. Wp.

Mercaptan s. Aethylsulfhydrat. Suppl.

Mercaptide }
Mercaptum } s. Aethylsulfidsalze. Suppl.

Mercurius nannten ehemals die Alchemisten alles Flüchtige. So hiefs das Quecksilber *Mercurius communis*, der Alkohol *Mercurius vegetabilis*. Gegenwärtig ist diese Benennung nur noch für das Quecksilber gebräuchlich. Wp.

Mercurius dulcis, syn. mit Calomel, s. d. Bd. II, S. 24 und Supplement.

Mercurius cinereus Blackii, Black's grauer Quecksilberniederschlag, ist ein Gemenge von kohlen-saurem Quecksilberoxydul mit *Mercurius solubilis Hahnemanni* (vergl. d. Art.), welches durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit kohlen-saurem Ammoniak erhalten wird.

Das Präparat wurde zuerst von dem englischen Chemiker Black dargestellt. Es ist hellgrau, geruchlos und schmeckt metallisch. Wp.

Mercurius cinereus Moscati. *Mercurius solubilis* der Schweden, *Moscati's*, grauer Quecksilberniederschlag, zuerst von dem Mailändischen Arzte Moscati dargestellt. Formel: Hg_2O .

Dies Präparat ist nichts anderes als Quecksilberoxydul. Es wird gewonnen, indem man fein zertheiltes Quecksilberchlorür mit kalter Aetzkali- oder Natronlauge längere Zeit schüttelt, den Niederschlag auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Jede Wärme ist zu vermeiden.

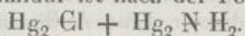
Dabei tauscht das Quecksilberchlorür sein Chlor gegen den Sauerstoff des Kalis aus, welches mit dem Chlor desselben verbunden als Chlorkalium in Auflösung bleibt. Dasselbe Präparat erhält man auch durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kalilauge.

Es stellt ein schwarzes Pulver dar, welches zuweilen einen Stich ins Olivengrüne hat und dann nach Einigen Oxyd enthält, nach Andern dennoch reines Oxydul ist. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen wird es röthlich, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt, wird dann dunkler und verflüchtigt sich ohne Rückstand, wobei es gänzlich in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt. Wp.

Mercurius cinereus Saunderi, Saunder's grauer Quecksilberniederschlag, ein jetzt fast in Vergessenheit gerathenes Prä-

parat, wurde von Dr. Saunder durch Schütteln des fein zertheilten Quecksilberchlorürs mit Ammoniak und nachheriges Auswaschen dargestellt.

Früher hielt man diesen Körper für eine Verbindung von Quecksilberchlorür, Quecksilberoxydul und Salmiak; Kane hat aber gezeigt, dass der *Mercurius cinereus Saundersi* eine Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür ist nach der Formel:



Die Zersetzung des Quecksilberchlorürs würde demnach so vor sich gehen, dass das Chlor von der Hälfte desselben mit dem dritten Wasserstoffatome eines Theils Ammoniaks Salzsäure bildet. Diese verbindet sich mit unzersetztem Ammoniak zu Salmiak, während das aus dem Ammoniak entstandene Amid mit dem aus dem Quecksilberchlorür reducirten Quecksilber zu Quecksilberamidür und dieses mit der zweiten unzersetzten Hälfte des Quecksilberchlorürs zu der fraglichen Verbindung zusammentritt.

Das Präparat stellt ein im feuchten Zustande ganz schwarzes Pulver dar, welches beim Trocknen grau, beim Anfeuchten aber wieder schwarz wird. Es verändert sich nicht an der Luft und verträgt eine Wärme von 180° Fht. ohne Veränderung. Beim Erhitzen giebt es eine Spur Wasser, viel Stickstoff und Ammoniak, dann sublimirt Calomel mit metallischem Quecksilber. Kali entwickelt zwar Ammoniak aus demselben, aber nicht vollständig.

Wp.

Mercurius phosphoratus Fuchsii ist ein jetzt nicht mehr gebräuchliches Quecksilberpräparat, welches durch Niederschläge einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure mit phosphorsaurem Natron dargestellt wurde. Je nach Beschaffenheit der Auflösung musste der Niederschlag, welcher ein weißes krystallinisches Pulver ist, phosphorsaures Quecksilberoxydul und phosphorsaures Quecksilberoxyd, oder nur eines dieser Salze enthalten.

Wp.

Mercurius praecipitatus albus; Hydrargyrum amidato-bichloratum, Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, Hydrargyrum praecipitatum album, Mercurius cosmeticus, Calx hydrargyri alba, Lac mercuriale; weißer Präcipitat, salzsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, ist ein pharmaceutisches Quecksilberpräparat, zu dessen Bereitung sich in den verschiedenen Pharmacopöen vornehmlich zwei von einander abweichende Vorschriften finden.

Die neueste Preussische Pharmacopöe (6. Aufl.) und einige andere lassen den weißen Präcipitat auf folgende Weise darstellen: Eine mit heißem Wasser bereitete Auflösung von Quecksilberchlorid wird nach dem Erkalten mit Aetzammoniak gefällt, so dass letzteres etwas vorwaltet und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Der Niederschlag wird auf ein dichtes angefeuchtetes Leinen gebracht, einige Mal mit kleinen Portionen kalten Wassers gewaschen und dann entweder gepresst oder mit einem Porcellanspathel in kleinen Häufchen auf vielfach zusammengelegtes Druckpapier gebracht und so ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Man kann auch die Sublimatlösung zu dem Ammoniak gießen und erhält alsdann ein Präparat von richtiger Beschaffenheit, dies ist aber nicht der Fall, wenn man nicht den Sublimat in der Flüssigkeit durch eine hinreichende Menge Ammoniak völlig zersetzt,

oder wenn man eine heisse Sublimatlösung zu dem Ammoniak hinzugießt.

Das Auswaschen darf nicht mit heissem Wasser geschehen, auch nicht zu lange fortgesetzt werden, weil der Niederschlag dadurch eine theilweise Zersetzung erleidet und gelblich wird.

Das Verfahren, welches die Hannoverische und ältere Preussische Pharmacopoe, so wie einige andere zur Darstellung des weissen Präcipitats vorschreiben, ist dieses: Eine Auflösung von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak (das sogenannte Alembrothsalz) in 12 Thln. heissen Wassers wird so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht. Es entwickelt sich dabei Kohlensäure unter Brausen, besonders gegen das Ende der Präcipitation. Das Sammeln und Trocknen des Niederschlags geschieht wie oben.

Auch hier darf das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Präparat dadurch zersetzt und gelblich wird, auch muss man sich bei dem Fällen vor einem zu grossen Ueberschuss des kohlen-sauren Natrons hüten, indem davon der Niederschlag ebenfalls eine gelbe Farbe annimmt. Dagegen darf man ohne Nachtheil nur halb so viel Salmiak anwenden, als vorgeschrieben ist.

Krug hat gezeigt, dass man nach dieser Vorschrift fast nie seines Ziels gewiss seyn kann. Nicht nur, dass die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlags ausübt, sondern dasjenige, was zuerst niederfällt, ist auch verschieden von dem, was sich späterhin noch ausscheidet. Jenes enthält bedeutend mehr Quecksilber, als dieses.

Duflos hat vorgeschlagen, statt des kohlen-sauren Natrons kohlen-saures Ammoniak zur Fällung anzuwenden und ist der Meinung, dass dadurch das Präparat gleichförmiger erhalten werde. Diess hat sich jedoch nach Krug's Versuchen nicht bestätigt.

Dem kohlen-sauren Natron bei der Präcipitation Aetznatron oder Aetzkali zu substituiren, ist ebenfalls nicht statthaft. Man erhält dadurch, nach Kane, ein in seiner Zusammensetzung ganz abweichendes Präparat.

Es giebt noch andere Vorschriften zur Darstellung des weissen Präcipitats. Winckler z. B. lässt ein Gemisch von gleichen Theilen Sublimat und Chlornatrium mit Aetzammoniak niederschlagen. Auch soll man, nach ihm, feingeriebenes Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung digeriren und dann das entstandene graue Oxychlorid so lange mit Aetzammoniak in Berührung lassen, bis es weiss geworden ist. Diese Vorschriften, auch wenn man gewiss wäre, dabei ein gleichförmiges und dem nach den vorhin angegebenen Methoden gleiches Präparat zu erhalten, leiden an einer unpraktischen Weitläufigkeit.

Das aus Sublimat mit Aetzammoniak dargestellte Präparat stellt nach dem Trocknen weisse zusammenhängende, etwas klingende Massen dar, die sich leicht zerreiben lassen und nichts Krystallinisches zeigen. Es schmeckt widerlich scharf metallisch und wirkt wie alle Quecksilberpräparate giftig. In Weingeist ist es unlöslich, mit Wasser gekocht wird es gelb. In dem Wasser ist Salmiak aufgelöst und mit den Dämpfen desselben entweicht Ammoniak. In Salpetersäure löst es sich ohne Entwicklung rother Dämpfe leicht auf. Auch in Salzsäure ist es löslich, Aetzende Alkalien entwickeln daraus im Kochen Ammoniak, ohne jedoch eine vollständige Zersetzung zu bewirken, und hinterlassen einen gelben

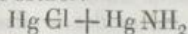
Rückstand. Jodkalium giebt mit dem weissen Präcipitat Quecksilberjodid, Ammoniak und freies Kali; Schwefelbaryum zersetzt ihn unter Bildung von Schwefelquecksilber, Ammoniak und Aetzbaryt. In einer unten zu geschmolzenen Röhre erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen, und entwickelt dabei Stickstoff und Ammoniak. Im kältern Theile der Röhre setzt sich ein Sublimat von Quecksilberchlorür an, meist etwas geschwärzt durch die Einwirkung des Ammoniaks.

Diese angeführten Reactionen dienen zur Prüfung für die richtige Beschaffenheit des Präparats.

Der aus Sublimat und Salmiaklösung mit kohlensaurem Natron gefällte weisse Präcipitat verhält sich im Ganzen eben so, doch mit dem Unterschiede, dass er bei seiner Verflüchtigung erst schmilzt und daher zum Unterschiede auch wohl schmelzbarer weisser Präcipitat genannt wird. Diese Schmelzbarkeit soll, nach Mohr, von einem Gehalte an Salmiak herrühren. Durch einen Zusatz von $\frac{1}{10}$ Salmiak lässt sich der unschmelzbare Präcipitat in schmelzbaren verwandeln und umgekehrt: wird der schmelzbare lange ausgewaschen, so verliert er seine Schmelzbarkeit zugleich mit der Entfernung des anhängenden Salmiaks.

Die Angaben über die Zusammensetzung des weissen Präcipitats, so wie die Ansichten über seine Bildung sind sehr verschieden. Mitscherlich betrachtete ihn als eine Verbindung von Salmiak mit Quecksilberoxyd nach der Formel: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HgO}$, und erklärte seine Entstehung so: 2 Aeq. Quecksilberchlorid geben mit 2 Aeq. Ammoniak unter Zersetzung von 2 Aeq. Wasser: 2 Aeq. Quecksilberoxyd und 2 Aeq. Salmiak. Von dem letzteren bleibt 1 Aeq. in Auflösung, das andere bildet in Verbindung mit den 2 Aeq. Quecksilberoxyd den weissen Präcipitat. Arbeitet man nach der zweiten Methode, indem man Sublimat und Salmiak mit kohlensaurem Natron zersetzt, so entsteht aus ersterem durch das Natron Quecksilberoxyd und Chlornatrium, während die Kohlensäure frei wird. Das Quecksilberoxyd verbindet sich alsdann mit einem Theil des vorhandenen Salmiaks und schlägt sich nieder.

Duflös hat für den schmelzbaren weissen Präcipitat die Formel: $2\text{HgCl} + \text{HgO} + \text{NH}_4\text{Cl}$ aufgestellt. Hiernach würde das kohlensaure Natron bei der Bildung des Präcipitats das Quecksilberchlorid nur theilweise in Quecksilberoxyd verwandeln und ein Quecksilberoxychlorid bilden, welches sich dann mit Salmiak verbände. Krug und Vahle haben, gestützt auf die Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen des weissen Präcipitats die Formel von Duflös verworfen und eine andere: $(\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}) + (\text{HgCl} + \text{HgNH}_2)$ dafür aufgestellt. Darnach wäre er eine Verbindung von Chlorquecksilber, Chlorammonium mit Chlorquecksilber-Quecksilberamid. Noch andere Formeln sind gegeben worden, wobei man jedoch nicht immer denselben Körper zur Analyse gehabt zu haben scheint. Inzwischen haben die Untersuchungen von Kane und Ullgren über die Natur des unschmelzbaren weissen Präcipitats Aufklärung gegeben. Diesen Chemikern zufolge kann man denselben betrachten als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid nach folgender Formel:



und der Vorgang bei seiner Bildung ist dieser: 2 Aeq. Quecksilberchlorid zerlegen sich mit 2 Aeq. Ammoniak. Von letzterem giebt 1 Aeq. soviel Wasserstoff an 1 Aeq. Quecksilberchlorid, dass dieses reducirt und Salzsäure gebildet wird, welche sich mit dem zweiten Aeq. Ammoniak zu

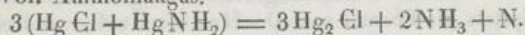
Salmiak verbindet und als solcher aufgelöst bleibt. Das aus dem Quecksilberchlorid reducirte Quecksilber verbindet sich mit dem Körper, der durch Verlust eines Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak entstanden ist und bildet Quecksilberamid. Dieses endlich tritt mit dem zweiten, unzersetzt gebliebenen Aeq. Quecksilberchlorid zusammen und bildet damit den fraglichen Niederschlag.

Die von den obengenannten Chemikern angestellten Versuche lassen über den Hergang wohl keinen Zweifel. Enthielte das weiße Präcipitat Quecksilberoxyd oder Sauerstoff, so müsste es, wenn man dasselbe in einem Strome von Salzsäuregas erhitzte, Wasser oder flüssige Salzsäure geben, enthält es aber Quecksilberamid, so wird dies nicht eintreten. Nach Ullgren verwandelt es sich wirklich durch Salzsäuregas unter Einfluss der Wärme in einen geschmolzenen, durchsichtigen Körper, der aus Salmiak und Quecksilberchlorid besteht, von Wasser oder flüssiger Salzsäure kommt aber nichts zum Vorschein.

Schwerer war es, zu beweisen, dass Stickstoff und Wasserstoff in dem Präparate nicht als Ammoniak = NH_3 , sondern als Amid = NH_2 enthalten sey. Indess wenn auch die Analyse hierüber keinen bestimmten Aufschluss zu geben vermochte, so liefs es sich doch aus dem Verhalten des Präparats in der Hitze und zu andern Körpern darthun. Wenn man nämlich weißes Präcipitat mit Aetzkali kocht, so entwickelt sich zwar, wie schon angegeben, Ammoniak, aber Stickstoff und Wasserstoff werden in dieser Form durch das Alkali nicht völlig, sondern etwa nur zur Hälfte ausgetrieben und der ausgewaschene gelbe Rückstand giebt nach dem Trocknen in der Hitze Ammoniak, Stickgas und ein Sublimat von Quecksilberchlorür und Quecksilber. Das Ammoniak ist demnach nicht fertig im weißen Präcipitat vorhanden, sondern bildet sich erst nach und nach unter Einfluss der Wärme, des Wassers und Kalis.

Ferner: kocht man weißes Präcipitat mit Wasser, so verwandelt er sich in ein kanariengelbes Pulver, das Wasser enthält Salmiak, und mit den Dämpfen desselben entweicht Ammoniak. Jener gelbe Körper enthält Quecksilberoxyd, eine Chlor- und eine Amidverbindung. In dem Maasse, wie das erstere durch Zersetzung des Wassers entsteht, tritt der Wasserstoff desselben an das Amid und bildet Ammoniak.

Beim Erhitzen bis zur Zersetzung giebt das weiße Präcipitat ein Sublimat von Quecksilberchlorür und ein Gasgemenge von 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Ammoniakgas.



Wären Stickstoff und Wasserstoff nicht als Amid, sondern als Ammoniak im weißen Präcipitat enthalten, so hätte sich nur letzteres, nicht aber zugleich Stickgas entwickeln können.

Endlich dient auch dies zum Beweise: bei der Bereitung des weißen Präcipitats enthält die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Enthält derselbe nun aber keinen Sauerstoff, so kann der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure nicht von zersetztem Wasser herrühren, sondern er kann allein von dem andern wasserstoffhaltigen Körper, dem Ammoniak, genommen seyn.

Alles diess bestätigt es, dass das weiße Präcipitat eine Amidverbindung ist, doch bleibt es immer noch ungewiss, ob die Formel derselben, wie sie von Kane gegeben ist, auch richtig die Gruppierung der Atome in demselben ausdrückt. Abstrahirt man von der gewohnten Weise, die unorganischen Verbindungen als binäre anzusehen, so würden

sich die Zersetzungserscheinungen des weissen Präcipitats auch nach einer andern Formel ($Hg_2 ClNH_2$) ebensogut erklären lassen.¹⁾

Es ist eben schon darauf hingewiesen, dass das aus Alembrothsalz dargestellte weisse Präcipitat in der Hitze ein etwas anderes Verhalten zeigt. Ogleich dies nun wahrscheinlich von einem Gehalte an Salmiak herrührt, so fehlen doch darüber noch bestätigende Versuche und man kann die beiden Präparate vorläufig wohl noch nicht als identisch ansehen. Zieht man in Betracht, dass, nach Krug's Erfahrungen, das aus Alembrothsalz mit kohlen saurem Natron dargestellte weisse Präcipitat sehr oft eine ungleiche Zusammensetzung hat, hingegen das unschmelzbare nach der gegebenen Vorschrift stets constant ausfällt, so ist die Darstellung aus Sublimat und Ammoniak gewiss vorzuziehen. Ohnehin hat sie den Vortheil gröfserer Wohlfeilheit.

Das weisse Präcipitat wird nur äusserlich in Salben gegen Flechte und andere Hautausschläge angewendet.

Wp.

Mercurius praecipitatus ruber: *Oxydum hydrargyricum*; rothes Quecksilberpräcipitat, Quecksilberoxyd. (Vergl. dieses.) Formel: HgO .

Dies innerlich und äusserlich angewendete Arzneimittel wurde ehemals dargestellt, indem man metallisches Quecksilber in gläsernen Kolben mit langen, dünnen, auch wohl an der Spitze gekrümmten Halsen auf dem Sandbade wochenlang in einer Temperatur erhielt, wobei es eben zum Sieden kommt. Es oxydirt sich dabei allmähig durch den Sauerstoff der Luft zu einem morgenrothen Körper von schuppig krystallinischem Ansehen, welcher zerrieben den Namen *Mercurius praecipitatus per se*, d. h. ohne Beihülfe eines Fällungsmittels erzeugt, führte. Es kam hierbei ganz besonders auf Einhaltung der richtigen Temperatur an, denn der Punkt, bei welchem sich das Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Quecksilber zersetzt, liegt nicht weit von dem, wo sich diese Elemente verbinden. Aus diesem Grunde und weil das Verfahren sehr zeitraubend ist, auch viel Brennmaterial erfordert, hat man dasselbe fast überall aufgegeben, statt dessen giebt die Preussische Pharmacopöe (6. Aufl.) folgende Vorschrift zur Bereitung des Quecksilberoxyds:

Ein Pfund reines Quecksilber wird in einem gläsernen Kolben mit anderthalb Pfund Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. unter Beihülfe von Wärme aufgelöst. Dann giefst man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale mit weitem Boden und dampft zur Trockenheit ab. Die zurückbleibende Masse wird zu Pulver zerrieben und unter öfterem Umrühren mit einem Pistill so lange erhitzt, bis sich keine salpetrigsauren Dämpfe mehr entwickeln und das erkaltete Pulver gelbroth erscheint. Statt des Kolbens kann auch eine Retorte genommen und in derselben die Flüssigkeit sowohl zur Trockenheit gebracht, als auch die trockene Masse gebrannt werden.

Will man Salpetersäure ersparen, so ist es zweckmäfsig, die Vorschrift der *Pharmacopoea universalis* zu befolgen. Darnach wird das Quecksilber in einer Porcellanschale nach und nach mit so viel Salpetersäure behandelt, als zur Lösung desselben erforderlich ist. Man unterstützt die Reaction durch Wärme und bedeckt die Schale während desselben

¹⁾ Annal. der Chemie und Physik, Bd. XLII, S. 385. — Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XVIII, S. 135 u. 288.

mit einem umgekehrten Trichter oder mit dem abgesprengten Boden eines schadhaf gewordenen Kolbens, die convexe Seite desselben nach unten gekehrt. Nach beendigter Auflösung nimmt man die Bedeckung der Schale fort und bringt den Inhalt derselben durch rasches Abdampfen zur Trockne. Der krystallinische Rückstand wird nun mit noch einmal so viel Quecksilber sorgfältig gemischt, als aufgelöst war, und das Gemisch in der Porcellanschale selbst oder in einem emaillirten eisernen Gefäße über freiem Feuer unter öfterem Umrühren so lange gebrannt, bis es in der Hitze eine schwarzrothe Farbe angenommen, die Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen aufgehört hat und eine übergedeckte Schale sich außerhalb mit einem Anflug von Quecksilberkügelchen bedeckt.

Zum arzneilichen Gebrauche muss das Präparat nun noch fein gerieben und, um einen etwaigen Rückhalt an Salpetersäure zu entfernen, mit etwas kohlen saurem Natron digerirt werden, wonach man gehörig auswäscht und in gelinder Wärme austrocknet.

Der Vorgang bei der Bereitung des Quecksilberoxyds ist dieser: wenn Salpetersäure in der Wärme auf Quecksilber einwirkt, so tritt 1 Aeq. derselben unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas 3 Aeq. Sauerstoff an 3 Aeq. Quecksilber ab und bildet 3 Aeq. Quecksilberoxyd, welche sich mit 3 Aeq. unzersetzter Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxyd verbinden. Wird dieses Salz eingetrocknet und erhitzt, so entweicht die Salpetersäure, indem sie sich gleichzeitig zersetzt, und die Base desselben bleibt als rothes Quecksilberoxyd zurück. Anders verhält es sich, wenn entweder bei der Auflösung des Quecksilbers in der Säure keine Wärme angewandt ist, oder wenn man dem salpetersauren Quecksilberoxyd vor dem Erhitzen noch einmal so viel Quecksilber zugesetzt hat, als es schon enthält. Im ersten Falle entsteht dann nämlich salpetersaures Quecksilberoxydul. 1 Aeq. Salpetersäure tritt unter Entwicklung von Stickstoffoxyd 3 Aeq. Sauerstoff an 6 Aeq. Quecksilber ab und bildet damit 3 Aeq. Quecksilberoxydul, welche dann mit 3 Aeq. Salpetersäure sich zu einem Oxydulsalze vereinigen. Eine Mischung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilber, wie sie die *Pharmacopoea universalis* vorschreibt, kann man auch als salpetersaures Quecksilberoxydul betrachten. Wird nun salpetersaures Quecksilberoxydul oder eine solche Mischung erhitzt, so entweicht die Salpetersäure ebenfalls, aber sie tritt zuvor noch so viel Sauerstoff an das mit ihr verbundene Quecksilberoxydul oder an das bloß beigemengte metallische Quecksilber ab, dass dies dadurch in Quecksilberoxyd verwandelt wird und als solches zurückbleibt.

Das Quecksilberoxyd, wie es der Handel darbietet, hat eine verschiedenes Ansehen. Aus einem feinkörnigen Salze dargestellt, bildet es schöne, lebhaft rothe, glänzende Schuppen, welche mehr oder weniger krustenartig zusammenhängen; ein zerriebenes Salz hingegen giebt ein mattes ziegelrothes Pulver. Durch Zerreiben nimmt das Quecksilberoxyd in jedem Falle eine hellpomeranzen gelbe Farbe an. Beim Erhitzen verändert sich dieselbe, sie wird immer dunkler und geht durch Zinnoberroth beinahe ins Schwarze über. Beim Erkalten kommt das frühere Gelb wieder zum Vorschein. Es schmeckt etwas metallisch und gehört zu den heftigsten Giften. Am Lichte wird es theilweise zersetzt und in Oxydul verwandelt. Diess geschieht auch unter Wasser. In der Hitze verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, indem es gleichzeitig in seine Bestandtheile zerfällt. Etwaige Beimischungen von

Mennige, Ziegelmehl oder Eisenoxyd lassen sich hierdurch leicht entdecken, indem diese einen feuerbeständigen Rückstand bilden. In Wasser ist das Quecksilberoxyd ein wenig löslich. Die Auflösung bläut geröthetes Lackmuspapier und wird von Schwefelammonium braun gefärbt. Ammoniak verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu einem gelblichen Körper, welcher, nach Kane, aus Quecksilberoxyd und Quecksilberamid nebst Wasser besteht $= 2\text{HgO} + \text{Hg.NH}_2 + 6\text{HO}$. Von kohlensaurem Ammoniak wird es theils aufgelöst, theils in ein weißes Pulver verwandelt. Essigsäures Ammoniak und Salmiak lösen das Quecksilberoxyd ebenfalls auf, wenn sie damit digerirt werden. Die Flüssigkeit reagirt alsdann alkalisch. Chlorcalcium und Chlormagnesium werden bei Digestion mit Quecksilberoxyd ersteres theilweise, letzteres gänzlich in Oxyd verwandelt, während das Quecksilber als Chlorid in Auflösung geht. Mit Eiweiß verbindet sich das Quecksilberoxyd, wenn es damit zusammengerieben und gelinde erwärmt wird; mit Fett oder harziger Substanzen gemischt, erleidet es nach einiger Zeit eine theilweise Reduction. Das Gemisch verliert seine rothe Farbe und wird grau.

Wp.

Mercurius solubilis Hahnemanni, Hydrargyrum Oxydulatum nigrum, Nitrus ammoniacus cum oxydo hydrargyrico; basisch salpetersaures Quecksilberoxydul - Ammoniak, Hahnemann's lösliches Quecksilber, heißt ein seit 1786 von Hahnemann in den Arzneischatz gebrachtes Präparat, dessen Darstellung seitdem mancherlei Veränderungen unterworfen gewesen ist. Eine bestimmte Formel lässt sich dafür nicht aufstellen.

Die Vorschrift der Preussischen Pharmacopoe (6. Aufl.) zur Bereitung der *Merc. solub.* ist folgende: 9 Unzen 2 Drachmen frisch bereitete Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (vergl. den Art. salpetersaures Quecksilberoxydul) werden mit 2 Pfd. Wasser verdünnt. Dann tröpfle man unter beständigem Umrühren eine halbe Unze Aetzammoniakflüssigkeit (specif. Gew. 0,96) hinzu, die zuvor mit 4 Unzen destillirtem Wasser verdünnt ist. Der Niederschlag werde sogleich abfiltrirt, auf dem Filter mit 5 Unzen Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und an einem dunkeln Orte ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Er sey rein schwarz.

Hiervon weichen die *Pharmacopoea universalis* und *Hannoverana* nicht viel ab, nur gestattet letztere das Trocknen in gelinder Wärme und giebt als Kennzeichen der Güte des Präparats Folgendes an: es soll vollkommen schwarz seyn, ohne eingemischte Quecksilberkügelchen, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigen und in heisser Essigsäure sich mit Hinterlassung von Quecksilberkügelchen auflösen.

Andere Pharmacopöen sind in ihren Vorschriften weniger genau, indem z. B. die Menge des Ammoniaks nicht festgestellt, sondern dem Ermessen des Arbeiters überlassen wird, ob ihm der dadurch entstehende Niederschlag noch die erforderlichen Eigenschaften zu haben scheint.

Duflos hat vorgeschlagen, die salpetersaure Quecksilberoxydul-lösung in einen nach Zondi's Vorschrift bereiteten *Liq. ammonii spirituosus*, der noch mit Weingeist verdünnt ist, zu gießen, bis die Flüssigkeit anfängt ein wenig sauer zu reagiren. Das Präparat soll durch den Weingeist an Haltbarkeit gewinnen.

Welche Reactionen bei der Bereitung des *Merc. solub.* zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul und dem Ammoniak stattfinden

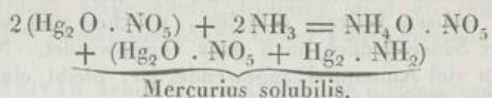
und wie der Niederschlag constituirt ist, darüber ist man keineswegs im Reinen. Nach Mitscherlich besteht der Niederschlag aus 2 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. Salpetersäure und 3 Aeq. Quecksilberoxydul, und seine Entstehung beruht darauf, dass das Ammoniak mit der Säure des salpetersauren Quecksilberoxyduls salpetersaures Ammoniak bildet und das Quecksilberoxydul ausscheidet. Letzteres verbindet sich alsdann wieder mit einem Theile des salpetersauren Ammoniaks und fällt in dieser Verbindung nieder. Enthält die Lösung des Quecksilbersalzes zu viel freie Säure oder ist sie nicht frei von Oxydgehalt (in diesem Falle wird das Quecksilber durch Kochsalz oder Salzsäure nicht vollständig ausgefällt), so entsteht weißes salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches, sich dem zuerst entstehenden schwarzen Niederschlage beimischend, demselben eine graue Farbe ertheilt. Dasselbe tritt ein, wenn der Salmiakgeist zu plötzlich, ohne Umrühren der Quecksilberlösung zugesetzt, oder wenn die alkalische Flüssigkeit zu lange mit dem Niederschlage in Berührung gelassen wird. Das Quecksilberoxydul wird dadurch veranlasst, sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zu zerlegen, welches letztere mit dem salpetersauren Ammoniak in Verbindung tritt und die Entstehung eines grauen Niederschlages bedingt. Vielleicht bildet sich in diesem Falle auch ein basisch salpetersaures Quecksilberoxydul (Soubeiran), und es findet demnach hier eine zweifache Verunreinigung statt. Noch mehr metallisches Quecksilber kommt in den Niederschlag, wenn die Quecksilberlösung salpetrige Säure enthält, indem sich dann die salpetrige Säure auf Kosten des Oxyduls zu Salpetersäure oxydirt und das Metall ausscheidet.

Nimmt man die Präcipitation fractionsweise vor, so enthält der zuerst entstehende Niederschlag 82,27—82,39 Proc. Quecksilber, der folgende grauschwarze 84,49, der dann entstehende dunkelgraue 86,7, der letzte graue 88,97 Proc. Mitscherlich fand 85,57, die von ihm aufgestellte Formel fordert 86,46 Proc. Da nun der richtige *Merc. solub.* nur der erste Niederschlag mit dem geringsten Quecksilbergehalt ist, so hat man in allen Analysen einen Ueberschuss an Quecksilber anzunehmen, und die Formel $\text{NH}_3, \text{NO}_5 + 2\text{Hg}_2\text{O}$, welche 82,29 Quecksilber verlangt, würde der obigen vorzuziehen seyn.

Lefort hat gezeigt, dass schon ein geringes Schwanken der Temperatur bei der Darstellung des Präparats oder nur längeres Auswaschen Einfluss auf die Zusammensetzung desselben hat. Ein Präparat bei 0° 8mal ausgewaschen, enthielt 83,42, 12mal gewaschen 89,47 Proc. Quecksilber. Bei + 25° resp. 8 und 12mal gewaschen, enthielt es 84,94 und 91,11 Proc. Quecksilber.

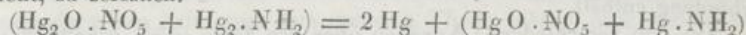
Seitdem Kane gezeigt hat, dass das weiße Präcipitat, aus Sublimat mit Salmiakgeist dargestellt, eine Amidverbindung enthält, haben sich auch die Ansichten über die Constitution des *Merc. solub.* geändert. Nach Wittstein ist der Vorgang bei seiner Darstellung wesentlich folgender: kommt Ammoniak mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in Berührung, so geht die eine Hälfte des ersteren in Ammoniumoxyd über, indem der dazu nöthige Wasserstoff von der andern Hälfte des Ammoniaks, der Sauerstoff aber von dem Quecksilberoxydul genommen wird. Das Ammoniumoxyd verbindet sich alsdann mit der Salpetersäure, welche an das reducirte Quecksilber gebunden war, zu salpetersaurem Ammoniumoxyd, das in Auflösung bleibt, das reducirte Queck-

silber tritt mit dem aus dem Ammoniak durch Wasserstoffverlust gebildeten Amid zusammen und stellt Quecksilberamidür dar, welches letztere mit der andern Hälfte des nicht zersetzten salpetersauren Quecksilberoxyduls sich vereinigt und den fraglichen schwarzen Niederschlag bildet.

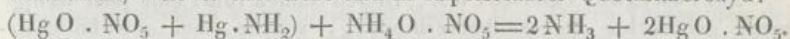


Mercurius solubilis.

Bei der Präcipitation darf nur so viel Ammoniak angewandt werden, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, indem sonst das in größerer Menge sich bildende salpetersaure Ammoniak auf den schwarzen Niederschlag zersetzend einwirkt. Es hat nämlich grose Neigung, sich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einem leicht löslichen weissen Doppelsalze zu verbinden und veranlasst daher zunächst den schwarzen Niederschlag, in metallisches Quecksilber und in eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberamidid, welche weiß aussieht, zu zerfallen.



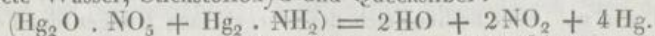
Alsdann zerlegt sich ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen salpetersauren Ammoniumoxyds mit dieser weissen Verbindung in freies Ammoniak, welches entweicht und in salpetersaures Quecksilberoxyd:



Das salpetersaure Quecksilberoxyd vereinigt sich hierauf mit 2 andern Aequiv. salpetersaurem Ammoniak in der Flüssigkeit zu einer leicht löslichen Doppelverbindung. — Uebergießt man den schwarzen Niederschlag gleich nach seiner Bildung mit concentrirtem Ammoniak und erwärmt etwas, so löst er sich bis auf etwas metallisches Quecksilber ganz auf. Bei verdünntem Ammoniak und wenn während des Präcipitirens gehörig gerührt wird, tritt eine solche Zersetzung nicht so energisch ein, doch lässt sie sich nicht gänzlich verhindern; der Niederschlag enthält also außer dem Hauptbestandtheile, dem salpetersauren Quecksilberoxydul-Quecksilberamidür, selbst wenn er noch ganz schwarz aussieht, metallisches Quecksilber und die weisse Verbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Quecksilberamidid beigemengt, von jenem jedoch verhältnissmäßig mehr, da dieses schon zum Theil durch das salpetersaure Ammoniak aufgelöst worden ist.

Ob diese Erklärung in allen Stücken richtig sey, steht dahin, es sind wenigstens keine Versuche bekannt, welche sie durchgehends bestätigten.

Der *Merc. solub.* ist ein zartes sammetschwarzes, geschmackloses Pulver, welches bei längerer Aufbewahrung öfters einen Stich ins Olivengrüne bekommt und dann Quecksilberoxyd enthält. Im Wasser ist er unlöslich. Wird er mit Wasser in der flachen Hand gerieben, so entstehen häufig Quecksilberkugeln. In der Hitze verflüchtigt er sich ohne Rückstand. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte werden verschieden angegeben. Nach Geiger entwickelt sich Sauerstoff, Stickstoff und Ammoniak, nach Wittstein hingegen sind die Zersetzungsproducte Wasser, Stickstoffoxyd und Quecksilber:



Hiernach sollte, wenn die Erhitzung in einer Glasröhre stattgefunden, das Sublimat grau aussehen; weil aber das sich entwickelnde

Stickstoffoxyd an der Luft sogleich in salpetrige Säure übergeht, so wird das Quecksilber davon zum Theil in Oxyd verwandelt und bildet einen röthlichgelben Beschlag. Lackmuspapier wird von den Dämpfen stark geröthet.

Von verdünnter Salpetersäure wird der *Merc. solub.* mit Hinterlassung eines weissen Pulvers aufgelöst, welches aber beim längeren Sieden mit der Säure endlich auch ganz verschwindet. Nur wenn bei der Fällung zu viel Ammoniak angewendet ist, bleibt ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

In heisser Essigsäure ist der *Merc. solub.* gleichfalls auflöslich, nach Einigen mit Hinterlassung von metallischem Quecksilber, nach Andern ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus demselben Salpetersäure; Kalilauge, damit gekocht, entwickelt nur schwierig Ammoniak; erhitzt man aber den *Merc. solub.* mit Kalihydrat, so tritt unverkennbar eine Ammoniakentwicklung ein. Diese schwierige Ausscheidung des Ammoniaks scheint die Ansicht zu bestätigen, dass das Präparat das Ammoniak nicht fertig gebildet, sondern in einer Amidverbindung enthält.

Aus den verschiedenen Angaben über den *Merc. solub.* erhellt, dass er ein sehr variables Präparat ist.

Wp.

Mercurius violaceus. Diesen Namen führt eine jetzt wenig mehr gebrauchte Quecksilberverbindung, welche vom gewöhnlichen Zinnober wohl nur durch die violette Farbe verschieden ist. Man erhält sie nach der Pariser Pharmakopoe folgendermaassen: 4 Thle. Schwefelblumen werden geschmolzen, dann mischt man nach und nach 6 Thle. Quecksilber und 4 Thle. Salmiak hinein, pulvert die erkaltete Masse und sublimirt sie in einem Kolben. Der obere weisse Anflug (Salmiak) wird beseitigt, das untere schwere Sublimat noch dreimal sublimirt. Der obere Theil desselben ist gewöhnlich leicht und gelb, der untere schwer und violett. Letzterer, nachdem er fein präparirt und Weingeist darüber abgebrannt ist, stellt den *Merc. violaceus* dar.

Ein ähnliches Präparat erhält man, wenn fertiger *Aethiops mineralis* eine Zeitlang fast bis zum Sublimiren erhitzt oder wenn Zinnober sehr langsam sublimirt wird.

Wp.

Mercurius vitae war eine andere Benennung für das Algarothpulver (vergl. d. Art.).

Wp.

Mercurius vivus heisst das Quecksilber wegen seiner Beweglichkeit.

Wp.

Mergel, ein natürlich vorkommendes, dichtes oder erdiges Gemenge von Thon und kohlenurem Kalk, welches mitunter auch Sand (Sandmergel) und andere zufällige Beimengungen enthält. Man unterscheidet Kalkmergel (mit höchstens 20 Proc. Thon) und Thonmergel. Mergelschichten treten als untergeordnete Einlagerungen in mehreren der Flötz- und neueren Formationen auf. Nach der Formation, zu welcher sie gehören, nennt man sie Kreidemergel, Leiasmergel, Keupermergel u. s. w. Man bedient sich des Mergels zum Düngen der Felder, wobei derselbe sowohl durch seinen Kalk-, als auch durch einen geringen Alkali-Gehalt wirksam ist; ferner zur Fabrikation von Cäment (s. d.)

und Mörtel und zur Herstellung der Heerde in den Treiböfen (s. Abtreiben). — Ein stänglig oder kegelförmig-schalig abgesonderter Mergel ist unter dem Namen Tutenmergel oder Tutenkalk bekannt. *Th. S.*

Mergelschiefer nennt man einen Mergel mit schieferiger Structur. Durch beigemengtes Bitumen wird er zum bituminösen Mergelschiefer. Findet sich häufig in der Flötzformation. *Th. S.*

Mergelstein nennt man mitunter den dichten (verhärteten) Mergel, im Gegensatze zum erdigen Mergel (Mergelerde). *Th. S.*

Mergeltuff s. Tuff.

Mesaconsäure. Zersetzungsproduct der Citraconsäure; von Gottlieb¹⁾ entdeckt.

Formel: $2\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$.

Sie entsteht neben Oxalsäure und einigen anderen, nicht näher untersuchten Producten aus der Citraconsäure, wenn eine verdünnte Lösung derselben mit etwa dem sechsten Theile mäsig concentrirter Salpetersäure eine viertel bis halbe Stunde lang bis nahe zum Kochen erhitzt wird. Es findet dabei eine schwache Gasentwicklung statt, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich der größte Theil der Säure in weissen, undeutlich krystallinischen Massen ab. Durch Verdampfen der Mutterlauge lässt sich noch mehr davon gewinnen; zuletzt krystallisirt Oxalsäure.

Wird eine gesättigte Lösung von Citraconsäure mit Salpetersäure von 1,47 specif. Gew. erwärmt, so entsteht eine sehr lebhaft wirkende, die sich zuweilen bis zur explosionsartig raschen Gasentwicklung steigert. Die mit der Citraconsäure isomere Itaconsäure liefert bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure keine Mesaconsäure.

Gewöhnlich ist die Mesaconsäure durch eine Nitroverbindung verunreinigt, die ihr ziemlich hartnäckig anhängt und ihre Salze mit alkalischen Basen mehr oder minder gelb färbt. Um sie davon zu befreien, wird sie mit etwas guter Blutkohle gekocht und einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet dann feine weisse, schwach glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 200° ohne Verlust ihres Hydratwassers schmelzen und in etwas höherer Temperatur unverändert sublimiren. Sie ist durch dies Verhalten leicht von der Citraconsäure zu unterscheiden, die in größeren, oft zolllangen Prismen anschieft, und schon bei 100° ihr Hydratwasser abgibt. Nach Pebal löst sich 1 Thl. Mesaconsäure in 37 Thln. kaltem und in weniger als einem gleichen Gewicht siedendem Wasser. 100 Thle. neunzigprocentiger Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur 30,6, bei Siedhitze 95,7 Thle. Mesaconsäure. Die Lösungen haben einen herbsauren Geschmack, röthen Lackmus und zersetzen die kohlen-sauren Salze.

Da sich die Mesaconsäure in der Zusammensetzung nicht von der Citraconsäure unterscheidet, so ist es wahrscheinlich, dass ihre Bildung einfach darauf beruht, dass sich die Atome in der Citraconsäure im Contact mit der Salpetersäure zu Mesaconsäure umgruppiren, und dass also

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. I, S. 268.

die zugleich mit dieser auftretenden gasförmigen Producte, die Oxalsäure und die Nitroverbindung, von einem besonders, gleichzeitig stattfindenden Zersetzungsprocess herrühren. Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, dass sich die Mesaconsäure leicht wieder in Citraconsäure zurückverwandeln lässt, indem beim Erhitzen der Anilinverbindung nicht das Anil der Mesaconsäure, sondern Citraconanil erhalten wird. Untersalpetersäure veranlasst die Bildung der Nitroverbindung aus der Citraconsäure, nicht aber die Bildung von Mesaconsäure. *Stkr.*

Mesaconsaure Salze. Die Mesaconsäure bildet mit Basen neutrale und saure Salze, die vorzüglich von Pebal¹⁾ untersucht wurden. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser, schwerlöslich sind die neutralen Salze von Silber- und Bleioxyd. Die sauren Salze verlieren beim Erhitzen, ehe sie zerstört werden, einen Theil ihrer Säuren.

Mesaconsaures Aethyloxyd: $2\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, wird durch Destillation von Mesaconsäure, Alkohol und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung von Mesaconsäure gebildet. Farblose, neutral reagirende, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem obstähnlichen Geruch und bitterem Geschmack. Specif. Gew. 1,043 bei $+20^\circ$; siedet bei 220° unter 737^{mm} Druck; löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Durch Ammoniakgas wird das mesaconsaure Aethyloxyd nicht verändert.

Mesaconsaures Ammoniumoxyd. Die neutrale Verbindung wurde nicht dargestellt. Das saure Salz: $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, scheidet sich in krystallinischen Massen ab, wenn man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Mesaconsäure durch Abdampfen concentrirt.

Mesaconsaure Baryterde, a) neutrale: $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 8\text{aq.}$, schieft in kleinen farblosen, dem monoklinometrischen System angehörenden Prismen an, wenn eine, mit kohlen-saurem Baryt gesättigte Lösung von Mesaconsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Die Verbindung verliert etwas über 100° ihr Krystallwasser und wird milchweiss. — Ein saures Salz entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem Atomgewicht Mesaconsäure vermischt und zur Krystallisation abdampft. Es schieft in perlmutterglänzenden sechseitigen Tafeln oder krystallinischen Warzen, bisweilen auch in prismatischen Krystallen an. Es ist schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten und zerfällt schon beim Waschen mit Alkohol in neutrales Salz und in freie Säure. Formel: $2\left(\begin{array}{l} \text{BaO} \\ \text{HO} \end{array} \right) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{aq.}^?$

Mesaconsaures Bleioxyd; a) neutrales: $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{aq.}$, fällt als weisses krystallinisches Pulver nieder, wenn eine Lösung von neutralem mesaconsauren Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Das Salz verliert bei 130° sein Krystallwasser, löst sich wenig in Wasser, leicht in einem Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd. Fällt man die Lösung des mesaconsauren Salzes bei Siedhitze mit salpetersaurem Bleioxyd, so scheidet sich die Bleiverbindung, wie es

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. I, S. 129.

scheint, mit nur 2 Aeq. Krystallwasser als harzähnliche, zähe Masse ab. —

b) Saures mesaconsaures Bleioxyd: $\left. \begin{matrix} \text{PbO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, bildet sich, wenn das neutrale Salz bei Siedhitze so lange mit Mesaconsäure vermischt wird, bis der größte Theil des Salzes gelöst ist. Aus der siedend filtrirten Lösung scheidet es sich dann in kleinen, farblosen, kurzen Nadeln ab, die von anhängender Mesaconsäure leicht durch Wasser mit kaltem Alkohol zu befreien sind.

Mesaconsaures Kali schieft in feinen seideglänzenden Nadeln an.

Mesaconsaures Natron krystallisirt in sehr kurzen vierseitigen Prismen.

Mesaconsaures Silberoxyd, a) neutrales: $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, scheidet sich beim Vermischen von mesaconsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd als weißer käsiger Niederschlag ab, der bald schwer und körnig niederfällt. Es färbt sich am Licht röthlich, löst sich wenig in Wasser, leichter in der Mutterlauge. Durch Verdunsten derselben erhält man kleine glänzende Krystalle, die in der Zusammensetzung von dem Niederschlage nicht abweichen. — Als Pebal eine Mutterlauge, die bei der Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit mesaconsaurem Natron erhalten war, mit Alkohol vermischt, schied sich ein Silbersalz als voluminöser Niederschlag ab, der auch nach längerem Stehen nicht körnig wurde, und zu einer amorphen Masse zusammentrocknete. Die Zusammensetzung des letzteren Salzes wird durch die Formel: $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$ ausgedrückt. — b) Saures mesaconsaures Silberoxyd: $\left. \begin{matrix} \text{AgO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, auf ähnliche Weise wie das saure Bleisalz dargestellt, schieft in nadelförmigen Krystallen an, die sich leicht in heißem Wasser auflösen und sich nicht am Licht färben.

Str.

Mesidin s. Nitromesidin.

Mesit, ein wahrscheinlich mit Aceton verunreinigtes essigsäures Methyloxyd, wurde von Reichenbach¹⁾ sowohl aus dem Holztheer als aus dem rohen Holzessig abgeschieden und für essigsäures Methyloxyd gehalten. Außerdem erhielten Weidmann und Schweizer²⁾ durch Destillation von sog. Xylit mit wasserhaltigem Schwefelsäurehydrat ein Gemenge von essigsäurem Methyloxyd und Methol, welchem sie, da sie dasselbe mit Reichenbach's Mesit für identisch hielten, denselben Namen beilegte. Als sich bei einer späteren Bereitung dieses Mesits aber das Verhältniß der Gemengtheile änderte, veränderten sie auch die Namen in Mesiten (s. d.).

Str.

Mesitäther syn. mit Mesityloxyd.

Mesitaldehyd. Verwandlungsproduct des Acetons, von Kane³⁾ entdeckt. Formel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. (?)

Es bildet sich, wenn Aceton mit seinem halben Volum starker

¹⁾ Schweigg. Journ., Bd. LXIX, S. 175 u. 241. — ²⁾ Annalen der Physik Bd. XLIII, S. 616. ³⁾ Annalen der Physik, Bd. XLIV, S. 491.

Salpetersäure gelinde erwärmt und, sobald die Reaction heftig zu werden anfängt, wieder abgekühlt wird; durch Vermischen mit Wasser wird es als schwere blassgelbe Flüssigkeit abgeschieden, ist aber stets mit dem sogenannten salpetrigsauren Pteleyloxyd vermengt. Um es rein darzustellen, schreibt Kane vor, Mesitylol so lange mit Salpetersäure zu kochen, als hierbei noch eine Einwirkung stattfindet, das Product mit Wasser zu waschen und hierauf mit Chlorcalcium zu trocknen. Da aber das reine Mesitylol, nach Hofmann, hierbei in Binitromesitylol übergeführt wird, so entsteht die von Kane dargestellte Verbindung entweder aus den Verunreinigungen des rohen Mesitylols oder, und letzteres ist wahrscheinlicher, dasselbe ist Nitromesitylol, $C_{18}H_{11}NO_4$, worin Kane den Stickstoffgehalt übersah. Die Analysen stimmen mit letzterer Formel eben so gut, als mit der von Kane aufgestellten Formel. Die Identität der aus Aceton und Mesitylol dargestellten Verbindung ist übrigens in keiner Weise dargethan. Es ist ferner sehr unwahrscheinlich, dass ein Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit Salpetersäure einfach Sauerstoff aufnehmen und sich dabei in eine indifferente Substanz verwandeln soll.

	Berechnet.	Berechnet.	Gefunden (Kane).	
C_{18}	64,3	65,4	65,1	65,7
H_{11}	7,1	6,7	7,0	7,2
O_4	28,6	8,5	—	—
	<u>100,0</u>	<u>19,4</u>	—	—
		100,0		

Der sogenannte Mesitaldehyd ist eine röthlich gelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, von süßlichem, durchdringendem Geruch, schwer löslich in Wasser, aber augenblicklich und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien auflöslich. Es nimmt rasch trockenes Ammoniak auf und verwandelt sich damit in eine harzartige Masse. Dieselbe löst sich in Wasser auf und beim Abdampfen bilden sich Krystalle einer Ammoniakverbindung. Vermischt man die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich schwärzt, ohne jedoch vollständig reducirt zu werden. Kocht man aber nach Zusatz von Kali, so wird das ausgeschiedene Silberoxyd völlig reducirt.

Kane hat nicht angegeben, ob der sogenannte Mesitaldehyd unzerstört flüchtig ist oder nicht; jedenfalls ist er nicht leicht flüchtig, und dies ist Grund genug, um zu zeigen, dass er nicht in demselben Verhältniss zu Aceton steht, wie der Aldehyd zum Alkohol.

Stkr.

Mesitalkohol syn. mit Aceton.

Mesitchloral. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton entsteht ein schweres Oel, welches von Liebig ¹⁾ zuerst dargestellt, später von Kane untersucht wurde. Man leitet Chlorgas zu Aceton, unterstützt die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen, und befreit das sich bildende Oel durch Wasser von anhängender Salzsäure. Man reinigt es durch Zusammenbringen mit Chlorcalcium und Abgießen.

Die Flüssigkeit hat ein specif. Gewicht von 1,33, sie riecht anfangs

¹⁾ Annalen der Pharm., Bd. I, S. 228.

schwach nach Chloroform und dem Oel des ölbildenden Gases, nach einigen Augenblicken aber durchdringend und heftig reizend; auf der Haut erzeugt sie Blasen wie Canthariden, die schwierig heilen. Sie siedet bei 71° unter Zersetzung, trübt sich dabei und entwickelt Salzsäure. Sie wird durch Vitriolöl nur in der Hitze zersetzt. Vermischt man sie mit soviel Kalilauge, dass ungefähr die Hälfte des Oels gelöst wird, so ist das Ungelöste unverändert. Mit überschüssigem Kali behandelt, löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Chlorkalium und ein organisches Kalisalz gelöst enthält. Diese nicht weiter untersuchte Säure nennt Kane Pteleylsäure; ihre Salze sind fast alle löslich, die der Alkalien und alkalischen Erden geben braune Lösungen.

Kane hat dieser Verbindung die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ gegeben; ihre Zusammensetzung ist:

	Berechnet.		Gefunden.	
	Aeq.		Liebig.	Kane.
Kohlenstoff . . .	6	28,4	28,0	28,5
Wasserstoff . . .	4	3,1	2,8	3,0
Chlor	2	55,8	52,6	56,8
Sauerstoff . . .	2	12,7	—	—
		100,0		

Dieser Formel nach, steht das sogenannte Mesitchloral keineswegs zu dem Aceton in demselben Verhältniss wie Chloral zu Alkohol, sondern es wäre zweifach gechlortes Aceton, Bichloraceton.

Stkr.

Mesiten. Durch Destillation von sog. Xylit (einem Gemenge von Holzgeist, essigsäurem Methoxyd und Methol) mit einem gleichen Theile Schwefelsäure geht, wenn der Xylit kein Wasser beigemischt enthält, hauptsächlich Methol über, indem das essigsäure Methoxyd eine Zersetzung erleidet. Wird dagegen ein wasserhaltiger Xylit angewandt, so wird die Einwirkung der Schwefelsäure geschwächt, das essigsäure Methoxyd wird nur theilweise zerstört und man erhält ein Gemenge von Methol mit essigsäurem Methoxyd, welches Weidman und Schweizer¹⁾ Mesiten nennen.

Str.

Mesitic-Alkohol syn. mit Aceton.

Mesitinspath s. Spatheisenstein.

Mesityl. In dem Aceton (Essiggeist, s. d. Bd. II. S. 1018) hat Kane²⁾ ein eigenthümliches, dem Aethyl, Methyl u. s. w. ähnliches Radical Mesityl, (Oenyl, von Berzelius) C_6H_5 (isomer mit Allyl) angenommen, welches darin mit Sauerstoff und Wasser zu Mesityloxydhydrat verbunden sey. Kane hat verschiedene andere Körper aus dem Aceton dargestellt, in welchen dasselbe Radical sich annehmen lässt, und es ist hierdurch nicht unwahrscheinlich geworden, dass in der That ein solches bis jetzt nicht isolirtes Radical diesen Verbindungen zu Grunde liegt. Wir wollen in dem Folgenden die bis jetzt leider noch sehr wenig bekannten Verbindungen dieses Radicals, mit Ausnahme des Acetons selbst, beschreiben.

Stkr.

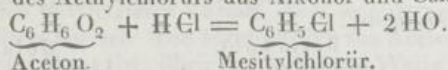
¹⁾ Annal. der Physik, Bd. XLIX, S. 158, und Bd. L, S. 270.

²⁾ Annalen der Physik Bd. XLIV, S. 474.

Mesitylaldehyd syn. mit Mesitaldehyd.

Mesitylchloral syn. mit Mesitchloral.

Mesitylchlorür (Oenylchlorür): C_6H_5Cl . Man sättigt Aceton mit trockenem Salzsäuregas, wobei es dunkelbraun wird, und wäscht nach mehrtägigem Einleiten die Flüssigkeit mit Wasser, worin sie zu Boden sinkt, während das Wasser eine große Menge von Salzsäure aufnimmt. Durch Digeriren mit Bleioxyd und hierauf mit Chlorcalcium kann man die Verbindung etwas reiner erhalten, doch bleibt sie dunkel gefärbt und erleidet bei der Destillation Zersetzung. Die Bildung dieser Verbindung entspricht der des Aethylchlorürs aus Alkohol und Salzsäure:



Reines Mesitylchlorür kann man durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aceton erhalten; man setzt zu dem Gemische beider Substanzen tropfenweise Wasser und erkaltet dabei von aufsen; es setzt sich alsdann eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalciumstücken geschüttelt wird, worauf man die Flüssigkeit nur abzugießen braucht. Bei der Destillation wird es unter Freiwerden von Salzsäure zersetzt; ebenso zerfällt es allmählig beim Stehen mit Wasser. *Stkr.*

Mesitylen syn. mit Mesitylol. (s. d.)

Mesityljodür: C_6H_5I . Bringt man Jod, Phosphor und Aceton zusammen, so entwickelt sich eine Menge Jodwasserstoffsäure und bei der Destillation geht eine schwere, durch Jod tief gefärbte Flüssigkeit über. Man wäscht das Destillat mit Wasser, dem etwas Kali zugefügt wird, kann es aber nicht durch Destillation reinigen, weil jedesmal ein Theil desselben hierbei zersetzt wird. Beim Stehen für sich, oder in Berührung mit Wasser, scheidet sich Jod aus und Jodwasserstoff entweicht; es lässt sich daher die Verbindung nicht rein darstellen. *Stkr.*

Mesitylol ¹⁾; Mesitylen (Kane), Oenol (Berzelius). Zersetzungsproduct des Acetons, entdeckt von Kane; das wahre Aequivalent der Verbindung wurde zuerst von Hofmann festgestellt.

Formel: $C_{18}H_{12}$.

Zur Darstellung des Mesitylols destillirt man ein Gemenge von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Schwefelsäurehydrat aus einer Retorte, wobei nur gegen das Ende der Operation ein Aufschäumen eintritt. Das Destillat besteht aus zwei Schichten: die untere wässrige Flüssigkeit enthält viel schwefelige Säure, und auf ihr schwimmt ein gelbliches Oel, etwa ein Viertel des angewandten Acetons betragend. Unterwirft man die ölige Flüssigkeit, nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser, der Destillation, so steigt der Siedepunkt allmählig von 100° bis über 250° . Sammelt man das zwischen 120° und 200° Uebergehende für

¹⁾ Kane in *Annal. der Physik* Bd. XLIV, S. 474. — Hofmann in *Annal. der Chemie u. Pharm.* Bd. LXXI, S. 121. — Cahours in *Annal. d. Chemie u. Pharm.* Bd. LXXIV, S. 106.

sich, und rectificirt man es wiederholt, so erhält man ein ziemlich constant zwischen 155° — 160° siedendes Product, welches fast reines Mesitylol ist (Hofmann). Nach früheren Angaben von Kane siedet dasselbe bei 135° , nach Cahours bei 162° — 164° .

Der reine Mesitylol ist eine farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von charakteristischem milden Knoblauchgeruch, brennt mit heller, ruhender Flamme. Seine Dampfdichte wurde neuerdings von Cahours zu 4,31 bestimmt. Nimmt man an, dass die Formel $C_{18}H_{12}$ 4 Vol. Dampf giebt, so berechnet sich die Dampfdichte zu 4,15.

Die Entstehung des Mesitylols aus Aceton gleicht der des ölbildenden Gases aus Alkohol, oder des Amylols aus Fuselöl, insofern die Elemente des Wassers austreten: $C_6H_6O_2 = C_6H_4 + 2H_2O$. Der hierbei freiwerdende Kohlenwasserstoff C_6H_4 verdichtet sich indessen zu einer Verbindung von dreimal höherem Aequivalent: $3(C_6H_4) = C_{18}H_{12}$, ähnlich wie bei der Darstellung des Amylols aus dem Amylalkohol ein Theil desselben sich in Verbindungen von höherer Ordnung umsetzt.

Das Mesitylol ist mit dem aus der Cuminsäure abgeleiteten Cumol ($C_{18}H_{12}$) isomer.

Verwandlungen des Mesitylols. Das Mesitylol liefert durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure eine Reihe von Substitutionsproducten, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Menge von Chlor-, Brom-, Jod- oder Untersalpetersäure-Aequivalenten vertreten ist. Kane, welcher einige dieser Stoffe zuerst darstellte, nahm in ihnen ein eigenes Radical C_6H_3 an, und nannte es Pteyleyl (von $\pi\tau\epsilon\lambda\acute{\epsilon}\alpha$, Ulme, weil die Ulminsäure dasselbe Radical enthalten sollte). Durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure liefert das Mesitylol eine gepaarte Schwefelsäure, die Mesitylolschwefelsäure.

Tribrommesitylol, $C_{18} \begin{Bmatrix} H_9 \\ Br_3 \end{Bmatrix}$. Versetzt man Mesitylol tropfenweise mit Brom, und wartet jedesmal, bis die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, so erhält man dieselbe in weissen Krystallen. Durch Abwaschen mit Wasser, worin die Verbindung unlöslich ist, entfernt man die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure, und erhält durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Tribrommesitylol in weissen Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind, und durch Kochen mit Kali oder Ammoniak nicht angegriffen werden.

Trichlormesitylol (Pteyleylchlorid von Kane): $C_{18} \begin{Bmatrix} H_9 \\ Cl_3 \end{Bmatrix}$.

Man leitet in reines Mesitylol einen Strom trockenen Chlorgases, bis die ganze Flüssigkeit zu spiefsigen Krystallen erstarrt, welche in kochendem Aether gelöst werden, woraus sie beim Erkalten in glänzend weissen, vierseitigen Prismen anschiefsen. Sie müssen zuletzt zwischen Fließpapier, und nicht an der Luft getrocknet werden. Sie sind unlöslich in Wasser, in hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, und werden von wässriger oder alkoholischer Kalilösung nicht verändert, so wie sie auch in einer Atmosphäre von Ammoniak ohne Veränderung sich sublimiren lassen.

Jodmesitylol (Pteyleyljodid von Kane). Destillirt man Aceton mit Jod und Phosphor und versetzt den Rückstand mit Wasser, so bleiben goldfarbige Schüppchen ungelöst, welche beim Trocknen in ein goldgelbes Pulver zerfallen. Das Jodmesitylol ist unlöslich in Wasser,

löslich in Aether, und scheidet sich daraus wieder in goldglänzenden Flittern ab. Es ist nahe bei der Glühhitze unverändert flüchtig. Der Aehnlichkeit mit dem Trichlormesitylol wegen hält Kane diese Krystalle für die entsprechende Jodverbindung.

Nitromesitylol vergl. Art. Mesitaldehyd.

Binitromesitylol: $C_{18} \left\{ \begin{array}{l} H_{10} \\ 2NO_4 \end{array} \right.$. Bei der Behandlung von Mesitylol mit mäfsig concentrirter Salpetersäure nimmt es eine gelbe Farbe an und verwandelt sich zuletzt in einen krystallinischen Körper, der durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Er bildet feine, mehrere Zoll lange, silberglänzende Nadeln, die sich ohne Veränderung sublimiren lassen (Hofmann). Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird diese Verbindung in eine organische Basis, Nitromesidin, verwandelt (s. d.).

Trinitromesitylol: $C_{18} \left\{ \begin{array}{l} H_9 \\ 3NO_4 \end{array} \right.$. Lässt man in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure tropfenweise reines Mesitylol fallen, so scheidet sich bald eine weisse flockige Substanz ab. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt ab, presst die Masse zwischen Papier und behandelt sie zur Entziehung eines färbenden Stoffes mit kaltem Alkohol. Um den farblosen Rückstand noch weiter zu reinigen, kann man ihn sublimiren, oder in kochendem Alkohol lösen, worin er schwer löslich ist. Man erhält hierbei silberglänzende, zarte Nadeln (Cahours).

Kane hat durch Behandlung von Aceton mit concentrirter Salpetersäure eine dicke und eine dünne blafsgelbe Flüssigkeit erhalten, welche letztere er als salpetrigsaures Pteleyloxyd $C_6H_3O \cdot NO_3 = C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ NO_3 \end{array} \right.$ betrachtet. Die Analyse stimmt indessen hiermit nicht überein.

Mesitylol-Schwefelsäure. Wahrscheinliche Formel: $HO \cdot C_{18}H_{11}S_2O_5$. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Mesitylol leicht zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, welche an der Luft nach und nach krystallinisch wird. Erwärmt man, so tritt unter Entwicklung von schwelliger Säure Verkohlung ein.

Verdünnt man die braune Flüssigkeit mit Wasser, und setzt kohlensaures Bleioxyd zu, so bildet sich ein lösliches Bleisalz, das beim allmähigen Verdampfen in schönen weissen Nadeln zurückbleibt. Die Analyse dieses mesitylolschwefelsauren Bleioxyds ergab die Formel: $PbO \cdot C_{18}H_{11}S_2O_5$. Das Silbersalz der Säure krystallisirt gleichfalls, ist in Wasser sehr leicht löslich und schwärzt sich am Lichte leicht (Hofmann). Stkr.

Mesityloxyd (Essiggeistäther): C_6H_5O . Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton entsteht immer zuerst Mesityloxyd, welches aber bei steigender Hitze wieder weiter in Mesitylol zersetzt wird. Man mischt gleiche Volume Schwefelsäure und Aceton, stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden, und setzt nach dem Erkalten das doppelte Volum Wasser hinzu. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dann allmähig eine dickliche Flüssigkeit aus, welche durch Destillation über etwas Kalk gereinigt wird. Das Destillat besteht zum grössten Theile aus Mesitylol; der zuerst übergehende Antheil ist dagegen Mesityloxyd.

Man stellt das Mesityloxyd leichter aus dem Mesitylchlorür dar, indem man dieses in Alkohol löst und Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; auf Zusatz des 6- bis 8fachen Volums Wasser scheidet sich ein gelbes Oel in großer Menge ab. Man trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es.

Das reine Mesityloxyd ist eine sehr flüssige, farblose, aromatisch pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit; sie siedet bei 120° , und verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme. Der hohe Siedepunkt macht es wahrscheinlich, dass die obige Formel des Mesityloxyds verdoppelt werden muss.

Mesityloxyd - Platinchlorür. Durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton entsteht eine Reihe von Producten, welche von Zeise¹⁾ nur oberflächlich untersucht wurden, so dass sowohl die Beziehungen derselben zu Aceton, als auch untereinander, nur zum Theil bekannt sind. Wir geben in dem Folgenden eine kurze Beschreibung der hauptsächlichsten Resultate von Zeise's Untersuchung.

Vermengt man trockenes Platinchlorid mit wenig Aceton zu einem Brei, und lässt die anfangs sich erhitzende Masse in einem verschlossenen Gefäße 30—40 Stunden lang stehen, so bilden sich in ihr braune Krystallkörner, welche beim Abwaschen mit Aceton eine gelbe Farbe annehmen. In der sehr salzsäurehaltigen Flüssigkeit, welche einen die Augen heftig reizenden Stoff beigemengt enthält, ist noch eine gewisse Menge desselben Körpers gelöst, welche beim Stehen, sowie beim Abdampfen und Auswaschen mit Aceton, in Krystallen erhalten werden kann. Die durch Auswaschen reiner erhaltenen Krystalle werden in heißem Aceton gelöst, worauf die filtrirte Lösung beim Erkalten die Krystalle in reinem Zustande absetzt. Zeise nennt diesen Körper Acechlorplatin. Seiner Zusammensetzung nach: $C_6 H_5 O . Pt Cl$ kann man ihn Mesityloxyd - Platinchlorür nennen. Es sind kleine, gelbe Krystalle, ohne Geruch, von metallisch herbem Geschmack. Sie verändern sich nicht beim Erhitzen auf 195° , schwärzen sich aber bei 200° und entwickeln dabei einen stechenden, säuerlichen Geruch. Bei stärkerer Hitze entwickeln sie, bei abgehaltener Luft, Salzsäure und ein brennbares Gas, sowie eine ätherartige Flüssigkeit und hinterlassen Kohlenstoff-Platin ($Pt C_2$).

Das Acechlorplatin ist nur wenig in Wasser löslich, und färbt sich damit nach kurzer Zeit braun, was beim Erhitzen sogleich geschieht. Bei längerem Kochen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Körper erhalten, der schon bei sehr schwachem Erhitzen mit Knall verbrennt. Zeise nennt diesen Körper, von welchem 58,3 Procent aus dem Acechlorplatin erhalten werden, Aceplatinoxydul. (Vielleicht $C_2 Pt O$.)

Aether löst nur wenig Acechlorplatin auf, Alkohol, besonders beim Erhitzen, etwas mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Aceton etwa $\frac{1}{30}$ davon auf, nur wenig mehr in der Wärme. Die Auflösung reagirt nicht sauer, außer bei Zusatz von Wasser. Salzsäure löst es nur in höherer Temperatur ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge löst es vollständig unter brauner Färbung.

¹⁾ Annal. der Pharm. Bd. XXXIII. S. 29.

Aus der Lösung von Acechlorplatin in Aceton wird durch Kupfer, Quecksilber, Phosphor ein schwarzes Pulver gefällt. Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt ein reichlicher gelber Niederschlag, der nach wenigen Minuten sich schwärzt.

Eine wässerige Lösung von Chlorkalium oder Chlornatrium löst das Acechlorplatin, besonders reichlich in der Wärme, mit gelber Farbe auf, wobei wahrscheinlich Doppelverbindungen entstehen. Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine abgekühlte Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak sich wieder löst. Bei der Destillation der Lösung geht zuerst ammoniakhaltiges Aceton, hierauf aber eine Flüssigkeit über, woraus Wasser ein leichtes Oel abscheidet. Der Rückstand wird hierbei braun und setzt röthlich braune Krystallkörner ab, die nach dem Abwaschen mit Aether rein gelb werden. Zeise nennt sie Acechlorplatin-Ammoniak. Dieses löst sich leicht in Alkohol und wird durch Aether wieder daraus gefällt, besonders leicht aber in Wasser; beide Lösungen reagiren alkalisch und lassen sich ohne Zersetzung zur Trockne abdampfen. An der Luft färbt sich das Acechlorplatin-Ammoniak braun. Aus der wässerigen Lösung fällt Kali einen geringen gelben Niederschlag, der durch mehr Kali wieder verschwindet; dabei entwickelt sich etwas Ammoniak. Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen graulich gelben Niederschlag, dessen Menge auf Zusatz von Aether sich noch vermehrt. Das Acechlorplatin-Ammoniak scheint hiernach eine eigenthümliche, platinhaltige organische Basis zu seyn.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Acechlorplatin, so wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen, und es bildet sich hierbei, wie es scheint, gleichfalls Acechlorplatin-Ammoniak. Auch durch Behandlung von Acechlorplatin mit ammoniakhaltigem Alkohol und Zusatz von Aether zu der Lösung, lässt sich das Acechlorplatin-Ammoniak in gelben Flocken erhalten.

Platinharz. Erwärmt man 1 Thl. Platinchlorid mit 10 Thln. Aceton, gießt das Destillat mehrmals zurück und setzt zuletzt Wasser zu, so scheidet sich ein schwarzer, theerartiger Körper ab, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure fettglänzend, in der Wärme weich und fadenziehend ist. Dieses rohe Platinharz ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; bemerkenswerth ist nur, dass die durch Behandlung mit Weingeist daraus erhaltene Lösung beim Einleiten von Ammoniakgas ein gelbes Krystallpulver absetzt, welches beim Erhitzen Salmiak, ein farbloses Destillat und einen kohligen, platinhaltigen Rückstand liefert. Die Lösung der Krystalle in Weingeist wird weder von Platinchlorid, noch von salpetersaurem Silberoxyd gefällt (Zeise).
Stkr.

Mesityloxydhydrat syn. mit Aceton.

Mesityl-Phosphorsäure. Aceton erwärmt sich beim Zusammenbringen mit wasserfreier Phosphorsäure und färbt sich dunkelbraun. Bei der Neutralisation der Flüssigkeit mit einer Base wird ein lösliches mesitylphosphorsaures Salz, doch nur in geringer Menge, erhalten (Kane).

Das mesitylphosphorsaure Natron, das einzige Salz dieser Säure, welches man kennt, krystallisirt in feinen rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst im Kry-

stallwasser und hinterlässt eine weisse Masse, welche beim stärkeren Erhitzen sich schwärzt und mit Hinterlassung von (meta?) phosphorsaurem Natron verbrennt. Kane giebt diesem Salz die Formel: $(\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO}) \cdot \text{PO}_5 + 5\text{HO}$.

Stkr.

Mesityl-unterphosphorige Säure. Destillirt man zur Darstellung von Mesityljodid ein Gemisch von Jod, Phosphor und Aceton, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer asbestartigen Masse erstarrt, gewöhnlich vermengt mit gelben Blättchen von Jodmesitylol. Man löst den Rückstand in Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, wodurch die freie Phosphorsäure abgeschieden wird und engt die Lösung weit ein, worauf sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Behandlung mit starkem Alkohol in der Wärme entzieht man beigemengtes Jodbarium. Der hierdurch in reinem Zustande erhaltene Mesityl-unterphosphorige Baryt bildet stärkemehlartige, weisse, krystallinische Körner von neutraler Reaction. Beim Erhitzen entzündet er sich und brennt mit reiner Phosphorflamme unter Verbreitung dicker Nebel von Phosphorsäure. Einmal in fester Gestalt erhalten, löst er sich nur schwierig wieder in Wasser; der sich lösende und der zurückbleibende Theil besitzen dieselbe Zusammensetzung. Kane giebt dem Salz die Formel: $\text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{PO}$.

Stkr.

Mesityl-Schwefelsäuren. Beim Vermischen von Aceton mit Schwefelsäurehydrat erwärmt sich die Masse und bräunt sich unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, und neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, so bleibt ein Salz gelöst, dessen Säure durch Vereinigung der Elemente von Aceton und Schwefelsäure entstanden ist. Je nach dem Verhältniss, in welchem Aceton und Schwefelsäure mit einander vermischt werden, sollen hierbei, nach Kane, zwei Säuren entstehen, deren eine Mesityl-Schwefelsäure, die andere aber Mesityl-Doppelschwefelsäure genannt wurde. Man kennt von beiden Säuren nur wenige Salze und sie unterscheiden sich von den anderen gepaarten Schwefelsäuren wesentlich dadurch, dass die Schwefelsäure darin genau so viel Basis sättigt, als für sich im freien Zustande. Versucht man aus den Barytsalzen durch Zusatz von Schwefelsäure die Säuren abzuscheiden und für sich darzustellen, so erhält man Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen nach Mesityloxyd riechen und bei stärkerem Abdampfen sich schwärzen, wobei schwefelige Säure entweicht.

Man kennt nur folgende Salze:

Mesityl-schwefelsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$.

Man vermischt 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk. Man erhält hierbei das Salz in kleinen Krystallen, welche beim Erhitzen 7,2 Procent (1 Aeq.) Wasser verlieren. Nach dem Befeuchten mit Salpetersäure erhitzt, verpufft es schwach und hinterlässt beim Verbrennen, ohne Schwefelsäure zu entwickeln, schwefelsauren Kalk.

Mesityl-doppelschwefelsaurer Baryt: $2\text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{SO}_3 + \text{HO}$ (Kane). Die Mesityl-Doppelschwefelsäure entsteht beim Vermischen von 1 Thl. Aceton mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat; durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen krystallisirt das Ba-

rytsalz in perlmutterartigen Tafeln. Sie werden in der Hitze braun, verkohlen und hinterlassen schwefelsauren Baryt.

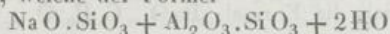
Mesityl-doppelt Schwefelsaurer Kalk: $2\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $2\text{SO}_3 + \text{HO}$, wird beim Abdampfen als zerfließliche körnige Masse, mit eingemengten kleinen Prismen erhalten. Es verliert in der Wärme 1 Aeq. Wasser, fängt bei stärkerem Erhitzen Feuer und hinterlässt, ohne Säure zu entwickeln, einen schwach alkalisch reagirenden Rückstand.

Das Bleisalz der Säure scheint zerfließlich und unkrystallisierbar zu seyn. Stkr.

Mesole, Mesolyt s. Mesotyp.

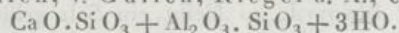
Mesotyp, (von μέσος, mitten, und τύπος, Gestalt, in Bezug auf die Hauy'sche Grundgestalt), Nadelzeolith, Faserzeolith. Mit diesen Namen umfasst man drei Zeolithe — Natrolith, Skolezit und Mesolith — von gleicher oder doch annähernd gleicher Krystallform, aber verschiedener Zusammensetzung.

Der Natrolith oder Natron-Mesotyp hat nach den Analysen von Klaproth, Fuchs, Thomson, v. Kobell und Anderen eine Zusammensetzung, welche der Formel



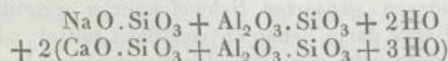
entspricht. Er enthält 9,32 Proc. Wasser. Dieselbe Zusammensetzung hat der Bergmannit (auch Spreustein genannt), welcher früher für ein skapolithartiges Mineral angesehen wurde¹⁾.

Der Skolezit oder Kalk-Mesotyp, nach den Analysen von Fuchs und Gehlen, v. Gülich, Riegel u. A., erhält die Formel



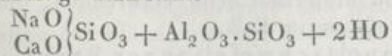
Sein Wassergehalt beträgt 13,57 Proc. Fuchs und Gehlen, sowie Riegel, fanden kleine — noch nicht 0,5 Proc. betragende — Mengen Natron darin.

Der Mesolith oder Natron-Kalk-Mesotyp wurde von Berzelius, Fuchs und Gehlen analysirt und demselben zufolge dieser Untersuchung die Formel



beigelegt. Er kann hiernach betrachtet werden, als bestehend aus 1 Atom Natrolith und 2 Atomen Skolezit. Er enthält 12,17 Proc. Wasser. Abweichend von demselben ist der Mesolith von Hauenstein zusammengesetzt, welcher nach Freismuth's Analyse aus 1 Atom Natrolith und 1 Atom Skolezit besteht, und etwa 13,5 Proc. Wasser enthält.

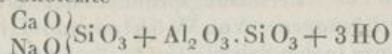
Zufolge neuerer Untersuchungen von G. Rose und Rieffs²⁾ besitzen Natrolith und Skolezit keine ganz übereinstimmende Krystallform und zeigen sich auch in Betreff ihres elektrischen Verhaltens u. s. w. als zwei verschiedene Species. Zugleich bemerken die genannten Forscher, dass es kalkhaltige Natrolithe



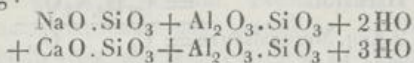
¹⁾ Th. Scheerer, Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXXV, S. 276.

²⁾ Annal. der Chemie und Physik, Bd. LIX, S. 368.

und natronhaltige Skolezite



gebe, und dass der größte Theil des sogenannten Mesoliths dahin gehören dürfte. Bestätigt sich dies, so bildet von den Mesolithen nur der Mesolith von Hauenstein eine eigene Species, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung:

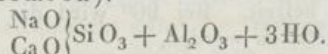


in der Mitte zwischen Natrolith und Skolezit steht und sich von beiden, nach Haidinger, zugleich durch eigenthümliche Krystallform unterscheidet.

Interessant ist die Beobachtung Thomson's¹⁾, dass in den Basalten von Giants Causeway in Schottland Krystalle vorkommen, welche äußerlich aus Skolezit, innerlich aus Mesolith bestehen. Doch dürfte letzteres kein wirklicher Mesolith, sondern ein natronhaltiger Skolezit seyn. Während der Kern dieser Krystalle 4,20 Proc. Natron erhält, findet sich in der umgebenden Masse keine Spur dieses Alkalis, dafür aber eine entsprechende Menge Kalkerde.

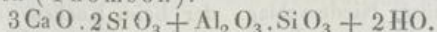
Als Mineralien, welche der Mesotyp-Gruppe sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als äußerer Kennzeichen mehr oder weniger nahe stehen, sind hier besonders noch folgende anzuführen.

Lehunit (Thomson):



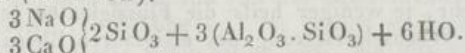
Der Lehunit ist also ein kalkhaltiger Natrolith mit 3 Atomen Krystallwasser. Ueber seine Krystallform ist leider nichts bekannt.

Glottalith (Thomson):

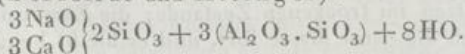


Der Glottalith krystallisirt, nach Thomson, in regulären Octaëdern. Zuweilen kommt er auch in Würfeln vor.

Brevicit (Sondén):

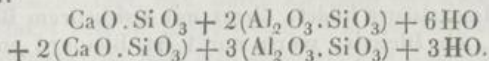


Mesole (Berzelius und Hisinger):



Vom Brevicit also nur durch den Wassergehalt verschieden.

Peonahlit (Chr. Gmelin). Berzelius giebt demselben die Formel:



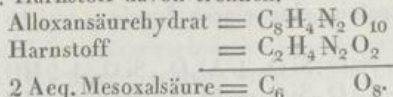
Für den Antrimolith und Stellit, welche ebenfalls hierher gehören dürften, ergeben sich nach den Analysen von Thomson keine Formeln mit wahrscheinlichen Verhältnissen.

Alle diese Zeolithe finden sich vorzugsweise in Basalten und basaltischen Mandelsteinen. Der früher mit den Namen Bergmannit und Spreustein belegte Natrolith, dessen oben gedacht wurde, bildet einen accessorischen aber sehr häufig auftretenden Gemengtheil des bekannten Zirkonsyenits im südlichen Norwegen. Th. S.

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. XXII, S. 426.

Mesoxalsäure. Zersetzungsproduct der alloxansuren Salze beim Kochen ihrer Lösungen. Von Wöhler und Liebig¹⁾ entdeckt. Formel der Säure in den Salzen: C_3O_4 . — Atomgewicht 625.

Sie entsteht aus der Alloxansäure dadurch, dass sich die Bestandtheile von 1 Aeq. Harnstoff davon trennen.



Die Mesoxalsäure kann aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich und sehr sauer; beim Kochen und Abdampfen der Lösung an der Luft bleibt sie unverändert. Mit Kalk und Barytsalzen giebt sie erst nach Zusatz von Ammoniak weisse Niederschläge. Characteristisch ist besonders ihr Verhalten gegen Silbersalze, s. mesoxalsaures Silberoxyd.

Mesoxalsaurer Baryt: $BaO.C_3O_4 + HO$. Erhitzt man eine heifs gesättigte Lösung von alloxansurem Baryt zum Sieden, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der ein Gemenge von mesoxalsaurem, kohlensaurem und alloxansurem Baryt ist; wird der Niederschlag, nachdem die erste Flüssigkeit abfiltrirt ist, weiter abgedampft, so setzt sich mesoxalsaurer Baryt in gelben, blättrigen Massen ab, den man durch Waschen mit Alkohol — zur Entfernung des Harnstoffs — von der Mutterlauge befreit. Bei 90° wird das Salz wasserfrei, bei 100° fängt es an zersetzt zu werden.

Mesoxalsaures Bleioxyd: $2PbO.C_3O_4$. In eine kochende Auflösung von essigsurem Bleioxyd gießt man tropfenweise eine Auflösung von Alloxan oder Alloxansäure. Es bildet sich zu Anfang ein weisser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen zu einem feinen, schweren, krystallinischen Pulver wird, welches sich leicht aus der Flüssigkeit absetzt und die oben angeführte Zusammensetzung hat. Es ist jedoch immer mit etwas cyanursurem Bleioxyd verunreinigt, und um so mehr, je weniger heifs die Flüssigkeiten gemischt werden, welches durch Wechselzersetzung des essigsuren Bleioxyds und Harnstoffs in der siedenden Flüssigkeit sich erzeugt. Das Bleisalz zerlegt sich beim Erhitzen im trockenen Zustande; die Zersetzung pflanzt sich von selbst durch die ganze Masse fort, und es bleibt beim gelinden Glühen reines gelbes Bleioxyd. Wird es mit etwas Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich, unter Entwicklung von salpetriger Säure, in oxalsaures Bleioxyd.

Die freie Mesoxalsäure bildet, direct mit essigsurem Bleioxyd zusammengebracht, ein Bleisalz, worin nur 1 At. Bleioxyd enthalten ist, während das andere ersetzt ist durch 1 At. Wasser.

Mesoxalsaurer Kalk: $CaO.C_3O_4 + 2HO$. Er ist leichter löslich als der mesoxalsure Baryt und schieft in dünnen Tafeln an. Bei 90° behält er die 2 Aeq. Wasser, bei 140° geht das eine weg, bei einer höheren Temperatur fängt er an zerstört zu werden und bakt dabei zusammen.

Mesoxalsaures Silberoxyd: $2AgO.C_3O_4$. Die Mesoxal-

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XXVI, S. 298. Svanberg und Kolmodin, Berz. Jahresbericht, Bd. XXVII, S. 165.

säure giebt mit Silbersalzen bei Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure zu metallischem Silber reducirt wird: $2\text{AgO} \cdot \text{C}_3\text{O}_4 = 2\text{Ag} + \text{C}_3\text{O}_6$.
Lp.

Messing, *Laiton*, *cuiore jaune*, *brass*, werden die Legirungen aus Kupfer und Zink genannt. Früher pflegte man dieselben auf die Weise darzustellen, dass man granulirtes Kupfer mit geröstetem Galmei, dem Kohlenpulver zugemischt worden, in Tiegeln erhitze, zuletzt bis zum Schmelzen brachte und den erhaltenen Messingkönig noch ein oder mehrere Male unter Zusatz von etwas Zink umschmolz. Jetzt pflegt man zuerst Messingabfall, Blechschnitzel, schadhafte Kessel, aus der Stübbe verwaschene Körner u. s. w. in den Tiegel einzusetzen, niederzuschmelzen, den Tiegel aus dem Ofen zu nehmen, die Hälfte des zuzusetzenden Zinkes in 2 — 3 Quadratzoll großen Stücken, dann ebenso zerschlagenes Kupfer, darauf den Rest des Zinkes und zuletzt die zweite Hälfte des Kupfers nebst Kohlenstübbe zu schichten und im Windofen zusammen zu schmelzen. 41 Pfd. Bruchmessing werden mit 55 Pfd Kupfer und 24 Pfd. Zink zusammengeschmolzen, wobei ein Abbrand von 2 — 3 Proc. zu entstehen pflegt.

Um Stückmessing (*arcot*) anzufertigen, gießt man das geschmolzene Metall in eine mit Gestübbe ausgekleidete angewärmte Lehmgrube und zerschlägt die noch glühende Masse. Dies wird von den Gelbgießern gekauft, welche nicht selbst die Mischung bereiten. Der größeren Bequemlichkeit wegen gießt man jetzt das Stückmessing in Eingüsse, welche große, sehr dicke Platten mit tiefen sich kreuzenden Furchen liefern. Man kann dann leicht die Platten in gleich große Stücke von annähernd gleichem Gewicht mit dem Hammer zerschlagen.

Soll Tafelmessing gefertigt werden, so füllt man einen großen Tiegel, der, vorher glühend gemacht, mit Kohlen umgeben, auf der Hüttensohle steht, mit dem Inhalt von vier der gewöhnlichen Schmelztiegel, streicht das Oxyd, die Stübbe u. s. w. zurück und gießt den Inhalt zwischen ein paar große Steinplatten aus, die mit gut bearbeitetem Lehm dünn beschlagen sind, der Kör oder Chör genannt wird. Vor jedem Guss wird ein dünner Anstrich mit Kuhmist gegeben. Die Granitplatten werden durch dazwischen gelegte glühende Kohlen vorher stark angewärmt, dann nach Entfernung derselben durch an den Rändern aufgelegte Eisenschienen in bestimmten Abstand von einander zu einer Form zusammengefügt, und, durch Klemmen und Keile zusammengehalten, im Winkel von 30° aufgerichtet. Um das Eingießen zwischen die Steine zu erleichtern, setzt man eine Art von Trichter auf, welche aus mit Lehm beschlagenem Eisenblech gefertigt und Steinmaul genannt werden. Formen aus Eisenguss kühlen das Messing zu rasch ab.

Die so erhaltenen Gusstafeln werden entweder zum Kesselschlagen verwendet, oder zwischen Walzen zu Blech, (*latun*, *plate*.) ausgestreckt, wobei man sie öfter glüht, um die Härte zu benehmen, dann in verdünnter Schwefelsäure, oder z. B. Alaunmutterlauge abgebeizt, häufig nach dem Trocknen mit Oel eingerieben und mit dem Schabmesser entweder mit der Hand oder unter einer Art von Hebelmaschine blank geschabt. Die dünneren Bleche werden Rollmessing, die dickeren Platten Tafelmessing genannt. Wenn Draht gefertigt werden

soll, werden die Tafeln in schmale Streifen geschnitten, *bandes à fil*, und diese dann im Drahtziehwerk weiter verarbeitet.

Knitter- oder Rauschgold, Dutschgold, Dutschmetal wird sehr dünnes Messingblech genannt, welches unter Hämmern geschlagen wird, die 300 — 400 Schläge in der Minute geben, während 40 — 80 Blätter auf einander liegen. Die Kraft und Schnelligkeit der Schläge ertheilen ihm den Glanz und die Festigkeit, welche es auszeichnen. Bisweilen stellt man die dazu erforderliche Legirung auf dieselbe Weise wie den Lyoner Golddraht her, indem man nämlich schon dünn gewalztes Kupferblech Zinkdämpfen aussetzt.

Die Farbe und Eigenschaften des Messings hängen, abgesehen von der Beimischung fremder Metalle, die selbst in sehr kleiner Menge oft außerordentlich nachtheilig auf seine Dehnbarkeit, Festigkeit u. s. w. einwirken, von den Mischungsverhältnissen des Zinks und des Kupfers ab. 2 Aeq. Kupfer auf 1 Aeq. Zink, 791 Thle. auf 403 Thle., also ungefähr 2 Thle. des ersteren auf 1 Thl. des letzteren, liefern eine sehr brauchbare Mischung, die jedoch je nach der gewünschten Farbe, Härte oder Zähigkeit aufs aller mannigfaltigste abgeändert wird, so dass Legirungen von 27 — 45 Proc. Zinkgehalt benutzt werden, gewöhnlich aber von 70 Thln. Kupfer mit 30 — 35 Thln. Zink. Kleine Zusätze von Blei machen das Messing hart (*sec*), als Uhrmachermessing beliebt zur Bearbeitung auf der Drehbank, aber gar nicht zum Treiben und Walzen geeignet. Zum Hartlöthen von Messing benutzt man Gemische aus 2 Thln. Messing und 1 Thl. Zink, oder 1 Thl. Messing und $\frac{1}{6}$ Zinn, auch 8 Thle. Messing, 3 Thle. Zink, 1 Thl. Zinn u. s. w.

Als hämmerbares Messing wird eine Legirung angefertigt, welche aus 3 Thln. Kupfer auf 2 Thle. Zink besteht. Sie kann als eine chemische Verbindung von 3 Aeq. Kupfer mit 2 Aeq. Zink betrachtet werden, und hat die Eigenschaft, sich im glühenden Zustande hämmern zu lassen, die den meisten anderen Legirungen der beiden Metalle fehlt, wenn sie nicht sehr viel Kupfer enthalten.

Andere hierher gehörige Metallegirungen sind: Mosaisches Gold: 100 Thle. Kupfer, 52 — 55 Thle. Zink; rothes Messing, Rothguss, Tomback; zu denen auf 1 Thl. Zink mehr als $2\frac{1}{2}$ Thl. Kupfer genommen wird. Aus 11 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink stellt man in einigen Fabriken die Legirung her, die zu nächstem Blattgold, Goldschaum, Dutschgold oder Knittergold verarbeitet wird. Pirschbeck: 2 Thle. Kupfer und 1 Thl. Messing, Prinzmetall: 2 bis 3 Thle. Kupfer und 1 Thl. Zink. Manheimer Gold: 70 Thle. Kupfer, 30 Thle. Messing, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thle. Zinn. Bathmetal: 32 Thle. Messing, 9 Thle. Zink oder 45 Thle. Zink und 55 Thle. Kupfer. Platin, d. i. weißse Legirung zu Knöpfen: 8 Thle. Messing, 5 Thle. Zink oder 43 Thle. Kupfer, 57 Thle. Zink. Zu gleichem Zweck: 32 Thle. gelbes Messing, 3 — 4 Thle. Zink, 1 — 2 Thle. Zinn.

V.

Messingerz, eine alte technische Benennung für ein natürlich vorkommendes Gemenge von Kupferkies und Zinkblende, welches — die Bestandtheile des Messings (Kupfer und Zink) enthaltend — zur Darstellung dieser Legirung angewendet werden kann. Th. S.

Metacetamid s. Propionamid.

Metacetamin syn. mit Propylamin.

Metaceton¹⁾, Product der trockenen Destillation verschiedener organischer Stoffe, wie Zucker, Stärke, Gummi, Mannit u. a., mit Aetzkalk. — Von Fremy entdeckt.

Formel: C_6H_5O oder $C_{12}H_{10}O_2$.

Man erhält diese dem Aceton in vielfacher Beziehung ähnliche Substanz, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Aetzkalk (am besten 10 bis 15 Pfund auf einmal) in einer gewöhnlichen Destillirblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist, gelinde erhitzt. Man entfernt das Feuer, sobald der Kalk sich durch das aus dem Zucker entbundene Wasser erhitzt, wodurch dann die Destillation von selbst fort- und zu Ende geführt wird. Es destillirt hierbei eine braun gefärbte Flüssigkeit über, welche durch mehrmaliges Rectificiren und Waschen mit Wasser von allen Verunreinigungen (Aceton) befreit werden kann (Fremy; Gottlieb).

Nach Cahours kommt das Metaceton auch in einigen Sorten käuflichen Holzgeistes vor. — Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von milchsaurem Kalk.

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Oel von angenehmen Geruch. Es siedet bei 84° .

Das Metaceton steht zur Propionsäure (Metacetonsäure) in ähnlicher Beziehung, wie das Aldehyd zur Essigsäure. Durch Destillation mit einer Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben lässt es sich leicht, wengleich nicht vollständig, in Propionsäure verwandeln. Die Reaction ist anfangs heftig, indem eine reichliche Menge Kohlensäure gebildet wird. Wenn man, sobald die Gasentwicklung nachlässt, die Vorlage wechselt, und fortfährt zu erhitzen, so geht ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure in die Vorlage über. — Eine ähnliche, aber noch viel unvollständigere Zersetzung des Metacetons bewirkt schmelzendes Kalihydrat, oder erhitzter Kalikalk. Das Metaceton ist isomer mit Mesityloxyd. H. K.

Metacetonitril s. Propionitril.

Metacetonsäure s. Propionsäure.

Metacetylharnstoff — Aethylharnstoff. — Von Wurtz²⁾ entdeckt.

Formel: $C_6H_8N_2O_2 = (C_4H_4 + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}})$

Diese dem Harnstoff homologe Verbindung entsteht auf ähnlichem Wege, wie der Harnstoff selbst, nämlich durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf cyansaures Aethyloxyd. Beide vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu einer in Wasser löslichen Flüssigkeit, woraus beim Verdampfen der Aethylharnstoff in schönen prismatischen

¹⁾ Fremy, Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. LIX, p. 6; auch in Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XV, S. 278. — Gottlieb, Annal. der Chemie, Bd. LII, S. 127. — Chancel, Compt. rend., T. XX, p. 1582, und T. XXI, p. 908. — Favre, Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XI, p. 80.

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXXI, S. 327.

Krystallen anschießt. Die Krystalle schmelzen leicht, und sind im Wasser und Alkohol löslich. Weitere Angaben über seine Eigenschaften fehlen. — Eine isomere Verbindung entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure durch Einwirkung von Wasser auf cyansaures Methoxyd (s. d.). H. K.

Metacinnamein s. Cinnamein.

Metagallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.

Metahumussäure s. Humus. Bd. III, S. 939.

Metaldehyd s. Aldehyd. Suppl.

Metalepsie s. Substitutionstheorie.

Metalläther nennt John die Auflösungen gewisser Metallsalze, z. B. von Quecksilber-Kupfer, Zink- und Eisen-Chlorid in Aether. Wp.

Metallbad s. Bad.

Metallbaum nennt man die baumartig verzweigten Niederschläge von Metallen, welche zuweilen entstehen, wenn man ein Metall durch ein anderes, welches grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff oder Chlor etc. hat, aus seinen Salzen ausscheidet. So z. B. Blei durch Zink, Silber durch Kupfer u. s. w. Wp.

Metallbutter nennt man wegen ihrer butterartigen Consistenz einige Metallsalze, wie das Antimon- und Zinchlorid (vergl. d. Art.). Wp.

Metalle, Metalloide. Die chemischen Elemente (s. d.) zerfallen in zwei Gruppen: Metalle und Nichtmetalle, welchen letzteren Berzelius die Benennung Metalloide (metallähnliche Körper) beigelegt hat. Mit Sicherheit kennt man bis jetzt 49 Metalle, nämlich :

- | | |
|---------------|------------------|
| 1) Kalium, | 16) Didym, |
| 2) Natrium, | 17) Zirkonium, |
| 3) Lithium, | 18) Mangan, |
| 4) Baryum, | 19) Eisen, |
| 5) Strontium, | 20) Zink, |
| 6) Calcium, | 21) Kobalt, |
| 7) Magnesium, | 22) Nickel, |
| 8) Aluminium, | 23) Kadmium, |
| 9) Beryllium, | 24) Blei, |
| 10) Thorium, | 25) Wismuth, |
| 11) Yttrium, | 26) Uran, |
| 12) Terbium, | 27) Kupfer, |
| 13) Erbium, | 28) Silber, |
| 14) Cerium, | 29) Quecksilber, |
| 15) Lanthan, | 30) Rhodium, |

- | | |
|----------------|---------------|
| 31) Palladium, | 41) Pelopium, |
| 32) Iridium, | 42) Niobium, |
| 33) Osmium, | 43) Wolfram, |
| 34) Ruthenium, | 44) Molybdän, |
| 35) Platin, | 45) Vanadin, |
| 36) Gold, | 46) Chrom, |
| 37) Zinn, | 47) Arsenik, |
| 38) Antimon, | 48) Tellur, |
| 39) Titan, | 49) Selen. |
| 40) Tantal, | |

Hierzu kommen wahrscheinlich noch Norium (s. d.), Donarium und Aridium; letzteres nach Ullgreen (Ann. der Chemie, Bd. 76, S. 239) ein eisenähnliches Metall, welches in einem Schwedischen Chromeisenstein enthalten ist. Das Donarium wurde neuerlich von Bergemann (Ann. der Physik, Bd. 82, S. 561) aufgefunden. Es bildet den Hauptbestandtheil eines Minerals (Orangit), welches, begleitet von Wöhlerit und Eukolit, im Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen vorkommt. Das Ilmenium (s. d.) Hermann's dürfte, nach neueren Untersuchungen, mit dem Pelopium identisch seyn. Metalloide oder — wohl richtiger — Nichtmetalle giebt es, so weit unsere hierüber erworbenen Erfahrungen reichen, nur zwölf. Diese sind:

- | | |
|--------------|------------------|
| 1) Schwefel, | 7) Kiesel, |
| 2) Phosphor, | 8) Bor, |
| 3) Fluor, | 9) Kohle, |
| 4) Chlor, | 10) Stickstoff, |
| 5) Brom, | 11) Wasserstoff, |
| 6) Jod, | 12) Sauerstoff. |

Die Metalle unterscheiden sich von den Metalloiden hauptsächlich durch folgende Eigenschaften:

1) Undurchsichtigkeit. Nur Gold und Selen besitzen diese Eigenschaften in weniger hohem Grade als die übrigen Metalle, indem ersteres in sehr dünnen Blättchen mit grüner, letzteres mit rubinrother Farbe durchscheinend ist.

2) Metallglanz. Eine eigenthümliche Art eines lebhaften Glanzes, den die Metalle auf Krystallflächen und im polirten Zustande zeigen, und welcher, zum Theil wenigstens, eine Folge ihrer Undurchsichtigkeit zu seyn scheint.

3) Das Vermögen, Wärme und Elektrizität in hohem Grade besser zu leiten, als andere Elemente. Auch hier macht das Selen eine Ausnahme, welches ein fast vollkommener Nichtleiter der Elektrizität und ein schlechter Wärmeleiter ist.

4) Geschmeidigkeit, oder das Vermögen eines Körpers, unter hinreichend starkem Drucke seine Form bleibend zu verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang seiner Massentheile aufgehoben wird. Nicht alle Metalle zeichnen sich in gleichem Grade durch diese Eigenschaft aus; Selen, Tellur, Antimon, Wismuth und Arsenik sind so wenig geschmeidig, dass sie sich mehr oder weniger leicht pulvern lassen.

5) Ein hohes specifisches Gewicht. Hierdurch sind besonders die sogenannten schweren Metalle charakterisirt, weniger die metallischen Radicale der Erden, und am wenigsten die der Alkalien, von denen z. B. Kalium specifisch leichter als Wasser ist.

Berzelius, welcher das Selen entdeckte, zählte dasselbe zu den

Metallen; andere Chemiker betrachten es als ein Nichtmetall. Für beide Ansichten lassen sich Gründe angeben, für letztere aber wohl gewichtiger, als für erstere. Wird das Selen nicht zu den metallischen Stoffen gezählt, so lässt sich der Begriff »Metall« folgendermaßen am schärfsten festhalten. Die Metalle sind Elemente, welche von den genannten fünf Eigenschaften wenigstens vier besitzen, und unter diesen stets Metallglanz und das Vermögen, Wärme und Elektrizität in ausgezeichnet hohem Grade zu leiten.

Metalllegirungen s. Legirungen.

Metallmoir s. Moiré métallique.

Metalloide s. Metalle.

Metalloxyde - säuren - salze, s. Oxyde, Säuren, Salze.

Metallsafran, Spießglanzsafran, braunrothes Antimonoxyd, *Crocus metallorum*, *Crocus antimonii*, *Antimonium s. Stibium oxydatum fuscum*, besteht, nach Berzelius, aus 1 Aeq. Antimonoxyd und 2 Aeq. Schwefelantimon nebst veränderlichen Mengen von Antimonoxyd-Kali.

Der Spießglanzsafran wird bereitet durch Verpuffen gleicher Theile gepulverten Schwefelantimons und Salpeter und Auslaugen der verpufften Masse mit Wasser. Die Pulver müssen recht fein und genau gemengt seyn. Die Verpuffung geschieht am besten im Freien, in einem gußeisernen Gefäße, durch Annäherung einer glühenden Kohle. Sie erfolgt rasch und mit glänzendem Lichte.

Ueber den Vorgang vergl. den Art. *Hepar antimonii*, Bd. III, p. 854.

Der Metallsafran ist ein dunkelbraunes oder rostfarbened Pulver, das keinen Geschmack besitzt und in Wasser unlöslich ist. In der Hitze schmilzt er zu einem dunkeln Glase. Säuren nehmen Antimonoxyd daraus auf. Man kann ihn zur Bereitung von Brechweinstein und Spießglanzbutter benutzen.

Wp.

Metallvegetation s. Metallbaum.

Metallurgie (von *μέταλλον*, Metall, Erz und *ἔργειν*, darstellen, bearbeiten) ist, im weitesten Umfange des Wortes, die Lehre von den Processen, durch welche die Metalle und gewisse Verbindungen derselben aus den Erzen dargestellt werden. Die Metallurgie im engeren Sinne, oder die eigentlich sogenannte Metallurgie umfasst nur diejenigen dieser Prozesse, deren Ausführung im Großen (in Hüttenwerken) zu geschehen pflegt. Vollkommen scharfe Gränzen zwischen der allgemeinen Metallurgie und der genannten scharfer umfassenden Doctrin lassen sich nicht ziehen, da der Begriff von einer Gewinnung im Großen ein relativer ist. Die Metalle, mit welchen sich die Metallurgie im engeren Sinne beschäftigt, sind: 1) Eisen, 2) Zinn, 3) Zink, (und Kadmium), 4) Wismuth, 5) Kupfer, 6) Blei, 7) Silber, 8) Gold, 9) Platin, 10) Quecksilber, 11) Antimon, 12) Arsenik, 13) Nickel,

14) Kobalt und 15) Chrom. Die zehn ersten derselben werden in den Hüttenwerken fast nur metallisch dargestellt, von den drei folgenden gewinnt man zugleich auch gewisse Verbindungen, und die letzten zwei werden ausschließlich im verbundenen Zustande gewonnen. — Die metallurgischen Prozesse, welche fast alle auf chemischen Principien beruhen, erfordern zunächst gewisse Apparate, in welchen dieselben ausgeführt werden können; und da die meisten dieser Prozesse auf dem heißen oder trocknen Wege, d. h. unterstützt durch eine künstlich erhöhte Temperatur und ohne Beihülfe wässriger Liquida vorgenommen werden, so sind Brennmaterialien ein zweites Haupterforderniss. Bei der Anwendung der letzteren kommt es darauf an, dass der größtmögliche Nutzeffect derselben erreicht, d. h. dass aus einer bestimmten Quantität irgend eines der angewendeten Brennmaterialien sowohl ein möglichst hoher Wärmegrad, als auch die größtmögliche Wärmemenge entwickelt werde. Die Mittel, welcher man sich zur Erreichung dieses zwiefachen Zweckes bedient, können unter dem Namen Wärme-Beförderungsmittel zusammengefasst werden. Die Metallurgie lässt sich hiernach in einen präparativen und in einen applicativen Theil sondern. Der präparative Theil umfasst: 1) die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen, besonders in Bezug auf die dabei zu Grunde liegenden chemischen Principien; 2) die Beschreibung der Apparate, in welchen die metallurgischen Prozesse ausgeführt werden; 3) die Lehre von den Brennmaterialien; 4) die Lehre von den Wärme-Beförderungsmitteln. Der applicative Theil enthält: die Lehre von der Gewinnung der einzelnen Metalle und gewisser ihrer Verbindungen. — Karsten's System der Metallurgie; geschichtlich, statistisch, theoretisch und technisch dargestellt. Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie, mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien.

Th. S.

Metallverwandlung s. Alchemie.

Metalyse, von Döbereiner gebraucht für Katalyse.

Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure, von Fremy als Zersetzungsproduct der Margarinschwefelsäure durch kaltes Wasser entdeckt. (Vergl. Margarin, Verwandlungen durch Schwefelsäure.)

Fe.

Metamerie s. Isomerie.

Metamekonsäure syn. mit Komensäure s. d.

Metamylen s. Amylen. Suppl.

Metanaphtalin s. Pinusharz.

Metantimonsäure s. Antimonsäure. Suppl.

Metapektinsäure s. Pektinsäure.

Metaphosphorsäuren s. Phosphorsäuren.

Metaschleimsäure s. Schleimsäure.

Metastearinsäure haben Laurent und Gerhardt die Margarinsäure genannt, weil, nach ihrer Ansicht, die Talgsäure dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie bis jetzt der Margarinsäure zugeschrieben wird, was übrigens noch weiterer Beweise bedarf. Fe.

Metastyrol s. Styrol.

Metasulfammonsäure

Metasulfazilsäure

Metasulfazinsäure

Metasulfazotinsäure

s. sulfazinige Säure.

Metaweinsäure s. Weinsäure.

Metaxit. So hat Breithaupt ein wasserhaltiges Talksilicat genannt, welches sich in Massen von faserig krystallinischer — gewöhnlich von sternförmig faseriger — Structur auf Klüften des körnigen Kalksteins der Grube Zweigler bei Schwarzenberg (im Sächsischen Erzgebirge) findet. Plattner (dessen Probirkunst mit dem Löthrohr, 2te Auflage, S. 211, 472 und 653) hat dasselbe analysirt, und dabei folgende Resultate erhalten:

	a.	b.
Kieselerde . . .	40,0 . . .	43,60
Thonerde . . .	10,7 . . .	6,10
Eisenoxyd . . .	2,3 . . .	2,80
Talkerde . . .	32,8 . . .	34,24
Kalkerde . . .	1,1 . . .	—
Wasser . . .	12,6 . . .	12,67
	99,5	99,41

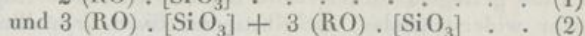
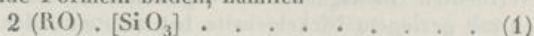
Die diesen Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

$$\begin{array}{cccc} \text{Si} & \text{R} & \text{R} & \text{H} \\ a = 20,8 & : 5,7 & : 13,1 & : 11,2 \\ b = 22,65 & : 3,69 & : 13,63 & : 11,26 \end{array}$$

woraus man verschiedene monströse Formeln (Rammelsberg, Supplem. III, S. 79) abgeleitet hat. Allem Anscheine nach tritt die Thonerde in diesem Minerale als elektro-negativer Bestandtheil auf, und zwar polymer-isomorph (s. Isomorphismus, polymerer) mit der Kieselerde. Setzt man daher $3\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{SiO}_3$ und $3\text{HO} = \text{RO}$, so ergeben sich die Sauerstoff-Proportionen

$$\begin{array}{l} a = 24,6 : 16,8 \\ b = 25,11 : 17,38 \\ \text{im Mittel} = 24,86 : 17,09 \end{array}$$

also nahe wie $25,5 : 17 = 3 : 2$. Hieraus lassen sich zwei numerisch gleichbedeutende Formeln bilden, nämlich



Welche derselben dem Metaxit zukommt, lässt sich einstweilen nicht bestimmen. Da Aphrodit, Pyrosklerit, Pikrophyll, Chonikrit, Seybertit und Xantophyllit ebenfalls nach der Sauerstoff-Proporcion $[\text{SiO}_3] : (\text{RO}) = 3 : 2$ zusammengesetzt sind (s. d. Artikel *Isomorphismus*, Bd. IV, S. 181 u. 182), so dürften diese Mineralien nicht alle identisch seyn, sondern einige der Formel (1), andere der Formel (2) entsprechen. — Ein von Delesse unter dem Namen Metaxit untersuchtes Mineral (Rammelsb. Supplem. II, S. 29) ist Chrysotil (s. d. Art. *Isomorphismus*, Bd. IV, S. 180).

Th. S.

Metazinnsäure s. Zinnsäure.

Metelainsäure syn. mit Metoleinsäure.

Metellagsäure syn. mit Rothgallussäure s. d. unter Gallussäure. Bd. III, S. 256.

Meteoreisen. Ein zu den meteorischen Mineralien (s. d.) gehöriger, hauptsächlich aus Eisen und Nickel bestehender Körper, welcher einen gewöhnlichen Gemengtheil der Meteorsteine (s. d.) ausmacht.

Th. S.

Meteorische Mineralien sind die als Gemengtheile der Meteorsteine (s. d.) auftretenden Mineralkörper. Neuere Forschungen haben die früher bekannte geringe Anzahl derselben bedeutend vermehrt. Shepard in seinem *Report on Meteorites*¹⁾ zählt deren 37 auf, wobei einige neuerlich nachgewiesene Species — Labrador, Oligoklas — noch nicht berücksichtigt sind. Mehrere dieser Mineralkörper sind jedoch offenbar secundäre Producte (durch chemische Veränderungen der meteorischen Mineralien in unserer Atmosphäre entstanden), und gehören deshalb nicht zu den wirklich meteorischen Massen; einige andere sind chemischerseits zu wenig untersucht, um ihnen mit Sicherheit eine Stelle in der Reihe der übrigen anzuweisen. Es wird daher genügen, von den meteorischen Mineralien hier folgende anzuführen.

1) Nickeleisen oder eigentlich sogenanntes Meteoreisen. Im Wesentlichen aus Nickel und Eisen, in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden, bestehend. Dehnbar und geschmeidig, von hakigen Bruch und lichtstahlgrauer Farbe. Gewöhnlich bräunlich und schwärzlich angelaufen oder mit einem deutlichen Ueberzuge von Rost bedeckt. Krystallform: tesserale. Ein als reguläres Octaëder ausgebildeter Krystall wurde von Shepard an einem Meteoreisen von Nord-Carolina (Grafschaft Guildford) erkannt. Auch deuten die inneren Structurverhältnisse dieses Minerals, welche sich durch Aetzen polirter Flächen desselben mit Salpetersäure sichtbar machen lassen — Widmanstädten'schen Figuren — auf tesserale Krystallgestalt hin. Diese

¹⁾ Sillim. Americ. Journ. [2], Vol. II, p. 377. — Im Auszuge in Rammelsb. Handwtrb. Supplem. 4, S. 156.

Figuren scheinen hauptsächlich durch den in der Masse des Meteoreisens ungleich vertheilten Nickelgehalt hervorgebracht zu werden. In einem Nickeleisen mit geringem Nickelgehalte hat sich ein, dem Angriffe der Säuren mehr widerstehendes, nickelhaltigeres Eisen krystallinisch ausgeschieden. Die specifischen Gewichte verschiedener Meteoreisen variiren zwischen 6,5 und 8,9, was theils von Undichtheit und zufälligen Einnengungen, theils aber auch von verschiedener chemischer Constitution herrührt. Analysen von Meteoreisen haben Klaproth, John, Wehrte, Boussingault, Langier, v. Holger, Stromeyer, Shepard, Berzelius, Duflos, Rammelsberg und Andere angestellt. Bei den älteren dieser Analysen wurden mehrere Bestandtheile übersehen, welche, wenn man sie auch nicht als wesentliche betrachten kann, doch in keinem Meteoreisen ganz zu fehlen scheinen.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Eisen . . .	83,29	85,04	66,56	83,67	93,78	88,04	88,23	90,91	92,58	83,57	91,88	92,33
Nickel . . .	11,84	8,12	24,71	7,83	3,81	10,73	8,52	8,46	5,71	12,67	5,52	6,23
Kobalt . . .	1,26	3,59	—	0,69	0,21	0,46	0,76	—	—	—	0,53	0,67
Mangan . . .	0,64	0,61	—	0,58	—	0,13	Spur	—	—	—	—	?
Chrom . . .	—	—	3,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupfer . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	0,05
Zinn . . .	—	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—	—	—
Arsenik . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Calcium . . .	0,43	1,63	—	1,08	—	0,05	—	—	—	—	—	—
Magnesium . . .	0,48	0,23	—	0,10	—	—	0,28	—	—	—	—	—
Aluminium . . .	1,38	0,77	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	—
Silicium . . .	0,68	0,01	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	0,03
Schwefel . . .	—	—	4,00	—	Spur	Spur	Spur	—	?	FeS 2,40	—	—
Chlor . . .	—	—	1,48	—	—	—	—	—	—	0,91	—	—
Kohle . . .	—	—	—	—	—	0,94	—	—	—	—	—	0,52
Ungelöster Rückstand.	—	—	—	4,78	2,20	0,48	2,21	0,50	1,40	—	2,07	0,18
	100,00	100,00	99,99	99,06	100,00	100,00	100,00	99,87	99,69	99,55	100,00	100,01

(1) Meteoreisen von Hraschina bei Agram, nach v. Holger. (2) M. von Lenarto, nach demselben. (3) M. von Clairborne im District Alabama im Nord-Amerika, nach Jackson. (4) M. von Bohumilitz in Böhmen, nach v. Holger. (5) Dasselbe M., nach Berzelius. (6) M. aus Sibirien (die Pallas'sche Masse), nach demselben. (7) M. von Elbogen in Böhmen, nach demselben. (8) M. von Texas, nach Silliman und Hunt. (9) M. von Cambria bei Lockport, im Staate New-York, nach demselben. (10) M. von Alabama, nach Hayes. (11) M. von Braunau, nach Duflos und Fischer. (12) M. von Seelägen bei Schwibus, nach Rammelsberg.

In Betreff des ungelösten Rückstandes, welchen man bei fast allen Meteoreisen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erhält, hat man ermittelt, dass derselbe größtentheils aus Phosphormetallen, besonders Phosphoreisen, besteht. Bei der Behandlung des Meteoreisens von Bohumilitz (5) mit verdünnter Salpetersäure erhielt Berzelius einen Rückstand, welcher theils aus schweren Schüppchen, theils aus einem leichteren Gemenge von Kieselerde und einer schwarzen Substanz bestand. Letztere war eine nickelreiche Verbindung von Eisen und Phosphor, gemengt mit einer brennbaren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Materie, so wie mit Spuren von Chromeisenstein. Jene Schüppchen fand Berzelius zusammengesetzt aus

Eisen	65,987
Nickel	15,008
Silicium	2,037
Kohle	1,422
Phosphor	14,023

98,477.

Eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, nach Berzelius, der unlösliche Rückstand des sibirischen Meteoreisens (6) und der des Elbogener (7).

	(6)	(7)
Eisen	48,67	68,11
Nickel	18,33	} 17,72
Magnesium	9,66	
Phosphor	18,47	14,17
	95,13	100,00.

Beim Meteoreisen von Texas (8) besteht der Rückstand, nach Silliman und Hunt, größtentheils aus Magneteisen, und enthält silberweifse Blättchen, welche entweder reines Nickel oder doch eine sehr nickelreiche Eisenlegirung sind. Von Königswasser wird der Rückstand fast ganz gelöst, und hinterlässt nur eine graphitartige Kohle. Als Ganzes analysirt, ergab sich folgende Zusammensetzung:

Eisen	31,2
Nickel	42,8
Phosphor	4,0
Kohle	5,0
Kupfer }	9,3
Antimon? }	
Sauerstoff }	7,7
Verlust }	

100,0.

Der Rückstand des Meteoreisens von Lockport (9) enthielt 44,1 Eisen, 24,5 Nickel, 11,4 Phosphor und 10,0 Silicium (?). Der Chlorgehalt des M. von Alabama (10) ist durch besondere Versuche von Jackson und von Berzelius bestätigt worden. Das Chlor ist als Chloreisen dem Nickeleisen beigemengt, und veranlasst eine Ausschwitzung von wässrigem Eisenchlorür.

Die von Chlorwasserstoffsäure ungelösten Rückstände des M. von Braunau (11) und von Seeläsgen (12) bestehen, nach Duflos und Rammelsberg, aus:

	(11)	(12)
Eisen	56,430	59,23
Nickel	25,015	26,78
Kupfer	—	0,78
Zinn	—	0,20
Chrom	2,850	—
Schwefel	—	0,26
Kohle	1,156	6,62 (Verlust)
Phosphor	11,722	6,13
Kieselerde	0,985	—
	98,158	100,00.

Der Rückstand (12) zeigte sich deutlich krystallisirt. Er bestand größtentheils aus silberweißen, glänzenden, sehr magnetischen Nadeln. Da derselbe aber, wie es schien, immer noch mit kleinen Fragmenten der Hauptmasse (?) gemengt war, die sich selbst durch wiederholtes Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nicht fortschaffen ließen, so lässt sich durch die Analyse kein sicherer Schluss auf seine Zusammensetzung machen. Jedenfalls dürfte derselbe im Wesentlichen aus Eisen, Nickel und Phosphor bestehen, und die Kohle nur mechanisch beigemischt seyn.

2) Gediogen Eisen. Ist bis jetzt nur in zwei Meteorsteinen nachgewiesen worden, nämlich in dem von Scriba (New-York) und in dem von Walker-County (Alabama). Nach Shepard soll es ein ganz reines Eisen, wenigstens frei von Nickel, Chrom und Kohle seyn. Der meteorische Ursprung des Eisens vom erstgenannten Fundorte blieb lange zweifelhaft, kann es aber kaum länger seyn, seitdem das Eisen von Walker-County entdeckt wurde. Dieses findet sich als 165 Pfund schwere Masse in einer öden Gegend, in welche es jedenfalls nicht durch Menschenkraft versetzt wurde. Specif. Gew. = 7,26 — 7,5.

3) Kohlenstoff-Eisen (natürlicher Stahl, Meteorstahl). Soll in den Meteorsteinen von Randolph County und Bedford County in Nord-Amerika vorkommen, und sich durch sehr krystallinische Structur auszeichnen. Ein nickelhaltiges Kohlenstoff-Eisen (Nickelstahl) von röthlich grauer Farbe und einem specif. Gew. = 7,117 findet sich angeblich im Eisen von Otsego County (New-York). Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

4) Phosphor-Nickeleisen, von Shepard Dyslytit genannt, ist das schwärzlich braune Pulver, welches bei der Auflösung der meisten Meteorisen in Säuren als Rückstand bleibt, und dessen Menge von 0,25 bis 2,25 Proc. steigt. Aufser jenen Hauptbestandtheilen mitunter Magnesium, Silicium u. s. w. enthaltend, wie bereits beim Nickeleisen (1) angeführt wurde. Ein Phosphor-Nickeleisen, welches in stahlgrauen Blättchen und Körnern im Steine von Arva vorkommt und, nach Patera, aus 87,20 Eisen, 4,24 Nickel, 7,26 Phosphor und etwas Kohlenstoff besteht, ist von Haidinger Schreibersit genannt worden.

5) Graphit. In dem Meteorisen von Cocke County, Tennessee, und dem von Seelägen bei Schwibus nachgewiesen.

6) Schwefel. Kleine Körner gediegenen Schwefels wurden im Meteorsteine von Bishopville gefunden.

7) Magnetkies. G. Rose erkannte dieses Mineral im Meteorstein von Juvenas. Shepard fand es in den Meteorsteinen von Richmond und Cocke County (Tennessee) als Krystalle, welche eine Combination der sechsseitigen Säule mit zwei hexagonalen Pyramiden und dem basischen Flächenpaare sind. Specif. Gew. = 4,454. In dem Meteorisen von Seelägen sind cylindrische Kerne eines körnigen Sulfurets von bräunlich speisgelber Farbe eingewachsen. Specif. Gew. = 4,787. Nach Rammelsberg ist dieses Sulfuret Schwefeleisen, jedoch nicht eigentlicher Magnetkies, sondern FeS. Diese Verbindung soll, nach Fischer, auch im Meteorisen von Braunau vorkommen. Eisensulfuret — Magnetkies oder FeS — scheint, wenn auch meist in geringer Menge, in vielen Meteorsteinen als Gemengtheil aufzutreten.

8) Schreibersit. So nennt Shepard ein Mineral aus dem Stein von Bishopville, welches bräunlich schwarze Körner oder ge-

streifte Prismen von unvollkommenem Metallglanz bildet, und im Wesentlichen aus einem Chromsulfuret bestehen soll. Vor dem Löthrohre reagirt es deutlich auf Schwefel und Chrom, zugleich aber zeigt es auch einen beträchtlichen Eisengehalt, der, nach Scheerer, von beigemengtem Magnetkies herrührt.

9) **Magneteisen.** Nach Scheerer in dem von Säuren nicht gelösten Rückstände einiger Meteoreisen enthalten. Berzelius fand es im Steine von Alais.

10) **Chromeisen.** Sein Vorkommen in einigen Meteorsteinen ist unzweifelhaft. Im Stein von Ensisheim findet es sich in Krystallen, welche eine Combination des Octaëders mit dem Rhombendodekaëder sind.

11) **Olivin.** Ein Gemengtheil vieler Meteorsteine. Besonders ausgezeichnet und in beträchtlicher Menge in der bekannten sibirischen, von Pallas entdeckten Meteoreisenmasse vorkommend. Dieser Olivin besteht, nach Walmstedt, aus 40,83 Kieselerde, 47,74 Talkerde, 11,53 Eisenoxydul, 0,29 Manganoxydul nebst Spuren von Kalkerde und Thonerde. Später hat Berzelius 0,17 Zinnoxid darin nachgewiesen. Die Olivine anderer Meteorsteine besitzen einen geringen Nickelgehalt.

12) **Chladnit.** Soll ein Talkerdesilikat von wahrscheinlich anderer Zusammensetzung als der Olivin seyn. Bildet mehr als Zweidrittel des Steins von Bishopville. Unvollkommene Krystalle, zuweilen fast 1 Zoll im Durchmesser, an denen sich ein monoklinoëdrisches Prisma erkennen lässt. Spaltbar unter Winkeln von 60° und 120° . Farbe weiß; Glasglanz. Härte wie Orthoklas, mitunter etwas größer. Specif. Gew. = 3,116. Schmilzt vor dem Löthrohr mit Phosphoreszenz zu einem weißen Email.

13) **Augit.** In vielen Meteorsteinen, wie z. B. in denen von Blansko in Mähren, Chantonnay (?), Chateau-Renard, Klein-Wenden bei Nordhausen, Juvenas u. s. w. theils als mineralogisch erkennbarer Gemengtheil auftretend, theils durch die chemische Analyse auf seine Anwesenheit schließen lassend.

14) **Labrador.** Die Analysen mehrerer Meteorsteine, namentlich der von Richmond (Virginien), Chateau-Renard, Klein-Wenden bei Nordhausen u. s. w. führen darauf, dass diese Feldspathart einen ihrer Gemengtheile bilde.

15) **Anorthit.** Im Meteorsteine von Juvenas, wie Shepard vermuthet und Rammelsberg nachgewiesen hat.

16) **Oligoklas.** Die Meteorsteine von Blanska, Chatonnay und Utrecht scheinen Oligoklas zu enthalten.

17) **Jodolith.** Unter diesem Namen führt Shepard ein chemisch nicht näher untersuchtes Silikat auf, welches in dem Meteorstein von Bishopville vorkommt. Es bildet derbe, rundlich eckige Körner von dreifachem Blätterdurchgange, blass smalteblauer Farbe, Glasglanz und Feldspathhärte. Vor der Löthrohr leicht und mit Kochen zu einem blasigen, ungefärbten Glase schmelzend. Von Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegt.

18) **Glimmer.** Soll in kleinen bräunlich grauen Blättchen im Nickeleisen eines Meteorsteines von Weston eingewachsen vorkommen.

19) **Sphenomit.** Bräunlich graue, dünne tafelfartige Krystalle in den Augitkrystallen des Steins von Juvenas eingewachsen. Nach seiner Reaction vor dem Löthrohr ein sphenähnlicher Körper,

20) Apatoid nennt Scheerer ein in den Steinen von Richmond und Bishopville sparsam eingewachsenes Mineral, welches in seinem Aeußeren — es bildet gelbe Körner — einige Aehnlichkeit mit Apatit zeigt, aber keine Phosphorsäure enthält.

21) Apatit scheint in geringer Menge, als gelblich grüne Körner, im Stein von Richmond vorhanden zu seyn.

22) Verschiedene Salze. Durch Wasser aus einigen Meteorsteinen in geringer Menge extrahirbar. Shepard führt folgende an: schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Nickeloxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, unterschwefligsaures Natron, unterschwefligsaure Talkerde, Eisenchlorid, Nickelchlorür, Kobaltchlorür, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium. Dieselben dürften größtentheils Producte von Zersetzungen seyn, welche die Meteorsteine erlitten haben, seitdem sie sich in unserer Atmosphäre befinden. — Berzelius fand, dass der Meteorstein von Alais im Wasser zerfällt, indem die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, nebst einem organischen Stoff und etwas Nickelsalz daraus extrahirt wurden.

Th. S.

Meteorschleim. Obwohl das Niederfallen meteorischer Massen von flüssiger, schaum- oder gallertartiger Beschaffenheit an mehreren Orten mit unzweifelhafter Sicherheit beobachtet worden ist ¹⁾, so hat man doch von der chemischen Constitution dieser Substanzen bisher fast so gut wie gar keine Kenntniss erlangt. Ein Hauptgrund hiervon ist der, dass dieselben alle von mehr oder weniger flüchtiger Natur zu seyn scheinen, wodurch sie bereits kurze Zeit nach ihrem Niederfallen wieder verschwinden. Eine im Jahre 1815 in der Nähe von Gotha niedergefallene Meteormasse dieser Art, deren Fall durch einen jungen Mann Namens Koch beobachtet wurde ²⁾, war von gallertartiger Consistenz und, im Mondlichte besehen, von dunkelgrauer Farbe, ihr Geruch im frisch gefallenem Zustande war schwefelleberähnlich, zugleich aber niesenerregend. In der warmen Hand zerlief sie zu einer dicken Flüssigkeit, welche schnell verdunstete und dabei einen starken Geruch, wie von brennenden Phosphor-Schwefelhölzchen, verbreitete. Eine Quantität dieser Masse, etwa so groß wie ein Taubenei, in ein rothes Schnupftuch gethan, war nach einigen Stunden mit Zurücklassung eines scharf begränzten Fleckes verdunstet. Der Fleck liefs sich auswaschen, ohne dass sich die Farbe des Tuches verändert zeigte. Aus dieser Beschreibung scheint hervorzugehen, dass diese meteorische Substanz schwefel- und phosphorhaltig war, dass sie keine freie starke Säure und vielleicht auch kein — oder doch nur wenig — Wasser enthielt.

Th. S.

Meteorstahl nennt man sowohl das natürlich vorkommende meteorische Kohlenstoff-Eisen (s. Meteorische Mineralien) als auch einen künstlichen Stahl, dem eine kleine Quantität Nickel zugesetzt wurde. Ein solcher nickelhaltiger Stahl soll sich durch Zähigkeit und Härte auszeichnen, zugleich aber dem Rosten sehr unterworfen seyn. Th. S.

¹⁾ Gehler's physikal. Wörterb., Bd. VI, S. 2096. — ²⁾ Annalen der Physik, Bd. XXXVI, S. 315.

Meteorstaub. Dass die mehrfach beobachteten sogenannten Staubregen oder Staubfälle tellurischen Ursprungs seyen, liegt jedenfalls viel näher, als ihnen eine ähnliche Entstehung wie den Meteorsteinen zuzuschreiben. Nach Gibbs¹⁾ besteht ein auf ein Schiff im atlantischen Ocean niedergefallener Meteorstaub, nach Abzug von 18,53 Proc. Wasser und organischer Substanz, aus 45,580 Kieselerde, 20,547 Thonerde, 9,388 Eisenoxyd, 4,222 Manganoxyd, 11,771 kohlsaurer Kalk, 2,209 Talkerde, 3,645 Kali, 2,332 Natron und 0,306 Kupferoxyd. Ehrenberg hat in einigen solcher Staubarten Infusorienreste nachgewiesen, und die Ansicht begründet, dass heftige Stürme Staubmassen auf große Strecken, mitunter von dem Festlande eines Welttheiles bis zu dem eines anderen fortführen.

Th. S.

Meteorsteine. Die aus der Atmosphäre auf unseren Erdkörper herabgefallenen mineralischen Massen, von denen wir annehmen müssen, dass sie keines tellurischen Ursprungs sind, nennt man Meteorsteine oder Aërolithe. Alle Meteorsteine sind Mineralgemenge, und zwar durch die Art ihrer Gemengtheile — der meteorischen Mineralien (s. d.) — mehr oder weniger verschieden von einander. Als Beispiele dieser verschiedenen Zusammensetzung mögen die folgenden Angaben dienen.

Der unter dem Namen Pallas'sche Masse — nach seinem Entdecker Pallas — bekannte sibirische Meteorstein besteht größtentheils aus Nichteisen, welches Olivinkörner einschließt.

Der Meteorstein von Klein-Wenden bei Nordhausen ist, nach Rammelsberg, ein Gemenge von Olivin, Augit und Labrador, in welches Nichteisen (etwa 20 Proc.) nebst etwas Magnetkies (Eisensulfuret) und Chromeisen eingesprengt sind.

Der M. von Blansko in Mähren enthält, nach Berzelius, ungefähr 17 Proc. Nichteisen, 42 Proc. Olivin, $\frac{3}{4}$ Proc. Chromeisen nebst Zinnstein (Zinnoxid) und gegen 40 Proc. eines Silicat-Gemenges, welches Rammelsberg als aus Augit und Oligoklas bestehend betrachtet. Der M. von Chantonnay hat eine ähnliche Zusammensetzung.

M. von Chateau-Renard. Nach Dufrenoy fast zur Hälfte seiner Masse aus Olivin bestehend; Nichteisen etwa 10 Proc. Das Uebrige scheint hauptsächlich Augit und Labrador zu seyn.

M. von Utrecht. Die Untersuchung desselben durch v. Baumhauer ergibt ein Gemenge von Olivin, Augit, Oligoklas, Nichteisen (10 Proc.) und Magnetkies.

M. von Macedonien. Nach Berzelius: ein Silicatgemenge, in welchem ein olivinartiges Mineral, Nichteisen und Magnetkies eingesprengt sind.

M. von Richmond in Virginien. Fast zu Zweidrittel seiner Masse Olivin; ferner Labrador, Nichteisen, krystallisirter Magnetkies und etwas phosphorsaurer Kalk (Shepard).

M. von Lontalax bei Wiborg in Finnland. Nach Nordenskjöld: Olivin, Leuzit(?) und etwas magnetisches Eisen, verbunden durch eine graue lavaartige Substanz.

M. von Juvenas. Nach G. Rose: krystallisirter Augit mit Anorthit und Magnetkies.

¹⁾ Annalen der Physik, Bd. LXXI, S. 507.

Alle Meteorsteine sind auf ihrer Oberfläche, wo kein frischer Bruch vorhanden ist, mit einer dünnen schwarzen, mehr oder weniger glänzenden Rinde umgeben, die sich bei näherer Untersuchung als eine geschmolzene (verschlackte) Masse zu erkennen giebt. Dass dieselbe das Product einer starken, aber schnell vorübergehenden Erhitzung ist, welcher die Steine während ihres sehr beschleunigten Falles durch unsere Atmosphäre ausgesetzt waren, scheint keinem Zweifel unterworfen. Ob aber der Grund dieser Erhitzung ausschließlich der Friction zwischen der Luft und dem darin mit außerordentlicher Geschwindigkeit fortbewegten Steine zugeschrieben werden kann, oder noch in anderen Umständen zu suchen ist, lässt sich vor der Hand nicht beantworten. Mehrere Meteorsteine, deren Fall beobachtet wurde, hat man in einem erhitzten, mitunter glühendem Zustande gefunden, wie denn auch das Leuchten derselben während ihres Falles einen Beweis für einen solchen Zustand abgiebt. Die sogenannten Sternschnuppen sind fallende Meteor Massen. Man hat zahlreiche Beobachtungen über die Erscheinungen gesammelt, welche die Meteorsteinfälle begleiten. Ueber diesen in das Gebiet der Physik gehörigen Gegenstand, so wie über manches andere hierher Gehörige, findet man eine Uebersicht in Gehler's physikal. Wörterb. Bd. VI, S. 2084.

Shepard hat in seiner oben citirten Abhandlung sämmtliche bisher in den Meteorsteinen nachgewiesenen chemischen Elemente zusammengestellt, und zwar zu einer Reihe, welche nach dem Grade der Häufigkeit ihres Vorkommens geordnet ist. Diese Reihe ist folgende: Eisen, Nickel, Magnesium, Sauerstoff, Kiesel, Schwefel, Calcium, Aluminium, Chrom, Natrium, Kalium, Kobalt, Kohle, Phosphor, Chlor, Mangan, Zinn, Kupfer, Wasserstoff (?), Titan, Arsenik. Wir erblicken hierin Stoffe, welche auch in unserer Erdkruste mit vorzugsweiser Häufigkeit auftreten, obwohl hier in anderer Reihe. Wenn schon dieses letztere Verhältniss die Meteorsteine im Ganzen als wesentlich verschieden von unseren Gebirgsarten herausstellt, so geschieht dies noch mehr durch das häufige Vorkommen metallischen Eisens und Nickels, welches dem uns zugänglichen Theile des Erdinnern ganz fremd ist. Welchen Ursprung die Meteorsteine haben, gehört nicht in den Kreis der Betrachtungen des Chemikers.

Die zahlreichste Sammlung von Meteorsteinen befindet sich in dem kaiserlichen Mineralien-Cabinete zu Wien. Partsch¹⁾ hat dieselbe beschrieben. Es waren damals 94 Meteorsteinstücke verschiedener Fundorte darin vorhanden.

In Betreff der Literatur über Meteorsteine und Meteorsteinfälle möge noch Folgendes angeführt werden. Die chemische und chemisch-mineralogische Beschaffenheit der Meteorsteine, wie sie sich aus den Untersuchungen verschiedener Chemiker ergibt, hat Rammelsberg in seinem Handwörterbuche, unter Anführung der wichtigsten Quellen, dargelegt. Wichtige Aufzeichnungen über Meteorsteinfälle sind von Chladni in mehreren Aufsätzen publicirt worden, welche sich theils in Gilbert's, theils in Poggendorff's Annalen befinden, und nach Chladni's Tode durch v. Hoff (ebenfalls in Poggendorff's Annalen) fortgesetzt worden sind. Als besondere Werke über Meteor-

¹⁾ Die Meteoriten oder vom Himmel gefallenen Stein- und Eisenmassen im k. k. Hof-Mineralien-Cabinete zu Wien. (1843.)

steine verdienen vorzugsweise genannt zu werden: Chladni, über Feuermeteore und über die mit denselben herabgefallenen Massen (Wien 1819); v. Schreiber, Beiträge zur Geschichte und Kenntniss meteorischer Stein- und Metallmassen (Wien 1820). Ein Literatur-Verzeichniss findet man in H. Kratter's Versuch einer Entwicklung der Grundbegriffe, die Meteorsteine und ihren Ursprung betreffend (Wien 1825).

Th. S.

Meter wird die Einheit des französischen Längenmaafses, der 40 Millionste Theil der Länge des Erdmeridians, genannt (s. Maafs, S. 5).

V.

Meterythrin syn. mit Telerythrin.

Meth wird die durch Gährung von Honig gewonnene Flüssigkeit genannt, welche besonders in Polen und Westpreußen als Getränk benutzt wird. Man löst zu dem Zwecke Honig in Wasser auf, kocht auf, schäumt ab, und setzt etwas Hefe oder Malzschrot zu und lässt vergähren. Häufig setzt man etwas Gewürz zu. Die vergohrene klare Flüssigkeit zieht man auf reine Fässer. Jung hat sie einen starken Geschmack nach Honig, der sich aber mit dem Alter vermindert. Häufig wird der Meth mit Most von Aepfeln, oder mit Wein, Bier, auch wohl mit Essig versetzt und dann Wein-, Bier-Meth u. s. w. genannt.

V.

Methionsäure¹⁾. Zersetzungsproduct des neutralen schwefelsauren Aethyloxyds durch Wasser; von Liebig entdeckt.

Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, den man in einer Kältemischung abkühlt, so entsteht neutrales schwefelsaures Aethyloxyd $C_2H_5O \cdot SO_3$, welches beim Stehen mit Wasser in Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure) zerfällt, wobei indessen jedesmal eine gewisse Menge von Methionsäure gebildet wird. Kocht man das durch Zusammenbringen von Aether und wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Product mit Wasser, so zerfällt die Aetherschwefelsäure in Alkohol und freie Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit neben freier Schwefelsäure nur Isäthionsäure und Methionsäure gelöst enthält. Neutralisirt man hierauf mit kohlensaurem Baryt und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so scheiden sich bei langsamem Verdampfen, bevor die Lösung sehr concentrirt geworden ist, Krystalle von methionsaurem Baryt aus, und in der Flüssigkeit bleibt der viel leichter lösliche isäthionsaure Baryt gelöst. Durch Zusatz von Weingeist fällt man aus der Lösung den noch gelösten Theil des methionsauren Baryts.

Die Methionsäure stellt man aus dem methionsauren Baryt durch Behandlung mit Schwefelsäure dar. Man versetzt die Lösung dieses Salzes mit einer genau ausreichenden Menge von Schwefelsäure, filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, dampft die Lösung anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade ein, und erhält sie hierbei als eine dicke, sehr saure Flüssigkeit, welche sich ohne Zersetzung kochen lässt. Die Zusammensetzung der Methionsäure wurde nicht bestimmt.

¹⁾ Liebig in Annalen der Pharm., Bd. XIII, S. 35, und Annales de Chim. et de Phys. [2] T. LIX, p. 184. — Redtenbacher in Annal. d. Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 356. — Wetherill in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXVI, S. 122.

Von den Salzen dieser Säure ist nur der methionsaure Baryt $2\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 4\text{SO}_3$ untersucht. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Barytsalz wird nochmals in Wasser gelöst, und durch abermaliges Fällen mit Weingeist in feinen weissen, permutterglänzenden Blättchen erhalten, welche dem chloresäuren Kali im Aussehen gleichen. Es löst sich in 40 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist. Die Auflösung wird durch kein Metallsalz gefällt. Das Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht, färbt sich in höherer Temperatur gelb, giebt Wasser, schwefelige Säure und Schwefel aus und hinterlässt schwefelsauren Baryt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es, ohne dass schwelligsaures Kali entsteht, zersetzt. Die Zusammensetzung des Barytsalzes wurde gefunden:

	Aeq.	Berechnet	Liebig	Gefunden	
				Redtenbacher	Wetherill
Kohlenstoff	2	3,46	3,53	3,42	2,78
Wasserstoff	6	1,73	1,80	1,78	1,93
Sauerstoff	2	4,61	—	—	—
Schwefelsäure	4	46,11	—	46,22	—
Baryt	2	44,09	—	—	44,25
		100,00			<i>Stkr.</i>

Methol (Holzgeistöl) bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist ein beständiger Begleiter des rohen Holzgeistes, aus welchem es von Kane¹⁾ und von Weidmann und Schweizer²⁾ abgeschieden und analysirt wurde.

Formel: C_{12}H_9 .

Zur Darstellung desselben löst man, nach Kane, in käuflichem Holzgeist Chlorcalcium bis zur Sättigung auf, unterwirft die syrupdicke Lösung einer Destillation aus dem Wasserbade, und trennt aus dem, bei dieser Temperatur erhaltenen Destillate, welches aus Methol, wenig Methoxydhydrat und einigen anderen Beimengungen des rohen Holzgeistes besteht, das erstere durch fractionirte Destillation. Die Vorlage wird gewechselt, sobald eine ölförmige Flüssigkeit übergeht und der Siedepunkt auf etwa 175° gestiegen ist.

Weidmann und Schweizer benutzen zur Darstellung des Methols ebenfalls das obige, bei der Siedhitze des Wasserbades übergegangene Gemenge, welches sie Xylit nennen (vergl. d. Art. Methoxydhydrat). Sie unterwarfen dasselbe mit einem gleichen Gewicht Schwefelsäure der Destillation, und befreiten das erhaltene Methol von beigemengtem schwefelsauren Methoxyd durch Rectification, wobei nur das zuletzt Uebergehende aufgefangen wurde (vergl. d. Art. Mesiten).

Die Eigenschaften des Methols sind ziemlich unvollständig bekannt. Nach Kane bildet es ein farbloses Oel von aromatischem, harzartigem Geruch, welches sich durch Einwirkung von Luft und Licht färbt und dabei Sauerstoff aufnimmt. Weidmann und Schweizer beschreiben es als eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft nicht verändert, und einen dem Terpentingöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Es ist leichter als Wasser, löst sich nicht darin auf und kann bei etwa 175° unverändert überdestillirt wer-

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 168. — ²⁾ Annal. der Physik, Bd. XLIII, S. 599, und Bd. L, S. 291.

den. Der Umstand, dass das Methol, dessen Siedepunkt so hoch liegt, schon bei einer Temperatur, welche 100° nicht erreicht, aus dem mit Chlorcalcium gesättigten Holzgeist abgeschieden werden kann, ist bereits bei der Darstellung des Methoxyhydrats erklärt worden.

Da Weidmann's und Schweizer's Analysen des Methols in hohem Grade von einander abweichen, so müsste die oben aufgestellte Formel aus der Zusammensetzung des metholschwefelsauren Kalkes, von welchem jedoch nur eine Analyse gemacht worden ist, abgeleitet werden. Aus diesem Grunde dürfte die obige Formel noch nicht als ganz feststehend zu betrachten seyn, und da eine große Aehnlichkeit zwischen dem Methol, dem Kautschin und dem früher von Reichenbach unter dem Namen Eupion beschriebenen Kohlenwasserstoff, welcher bei 169° siedet, nicht zu verkennen ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich bei einer sorgfältigen Vergleichung dieser Körper ihre Identität herausstellen wird.

Chlorgas wirkt sehr heftig auf das Methol ein; es bildet sich dabei unter reichlicher Salzsäureentwicklung eine dunkelbraune, dickliche, schwere Flüssigkeit, die aber nicht näher untersucht ist.

Wird Methol mit Schwefelsäure zusammengeschüttelt, so vermindert es sich allmählig, und die Schwefelsäure schwärzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Setzt man nach einigen Tagen Wasser hinzu, so bilden sich drei Schichten. Die untere wässrige Schicht ist fast farblos und enthält Metholschwefelsäure; die beiden oberen Schichten bestehen aus unzersetztem Methol, welches abdestillirt werden kann, und aus einem Zersetzungsproducte des Methols, welches Weidmann und Schweizer Metholharz nennen, und für welches sie die Formel $C_{24}H_{16}O$ aufstellen.

Das Verhalten der Alkalien gegen Methol ist nicht untersucht worden. Bei der Behandlung des sog. Xylits erhielten aber Weidmann und Schweizer einige ölförmige Producte (Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz), welche Gemenge von verschiedenen Körpern mit Oxydationsproducten des Methols zu seyn scheinen. *Str.*

Metholharz s. Methol.

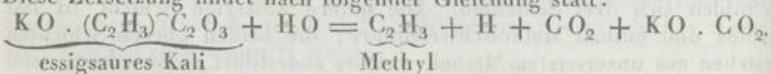
Metholschwefelsäure ist im freien Zustande noch nicht näher bekannt; Weidmann und Schweizer beobachteten einmal zufällig in einem Gemisch von Methol und Schwefelsäure die Bildung kleiner Krystalle, die sie für diese Säure halten, und für welche sie die Formel $H\ddot{O} \cdot SO_3 + C_{12}H_9SO_3$ aufstellen.

Das Kalksalz: $CaO \cdot SO_3 + C_{12}H_9SO_3$, wird erhalten, wenn man Methol und Schwefelsäure einige Zeit unter häufigem Schütteln in Berührung lässt, darauf Wasser zusetzt, und die untere wässrige saure Schicht mit Kalk sättigt. Die Lösung wird filtrirt, bei gelinder Wärme abgedampft und aus dem Rückstand, welcher aus Gyps und metholschwefelsaurem Kalk besteht, der letztere mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der Lösung schießt das Salz in großen Krystallen an. Es löst sich leicht in Wasser und wird beim Kochen der Lösung nicht zersetzt. Beim Erhitzen geht zuerst Methol über, später schwärzt sich die Masse und es entwickelt sich schweflige Säure. *Str.*

Methyl¹⁾, Radical des Holzgeistes und anderer Methylverbindungen, von Kolbe entdeckt. Formel: C_2H_3 .

Dieser gasförmige Körper entsteht, nach Frankland²⁾, durch directe Zersetzung von Jodmethyl durch Zink (nach dem im Art. Aethyl Suppl. S. 68 beschriebenen Verfahren), wenn man beide in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt. Es bilden sich dabei Jodzink und Methyl, welches letztere zum Theil als Gas in der Röhre comprimirt ist, zum Theil mit dem Zink eine chemische Verbindung, das Methylzink, eingeht (s. d. weiter unten). Beim Öffnen der Röhre entweicht das freie Methylgas in reichlicher Menge und lässt sich leicht über Quecksilber auffangen.


Dieselbe Verbindung wird durch Elektrolyse der Essigsäure erzeugt, wenn man den galvanischen Strom einer Bunsen'schen Kette von vier Elementen durch eine mäßig concentrirte wässrige Lösung von essigsaurem Kali gehen lässt (Kolbe³⁾. Sind dabei die Elektroden Platinplatten, so scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff in reichlicher Menge ab, und am positiven Pol entwickeln sich Methylgas und Kohlensäure, von welcher ein Theil gasförmig entweicht, ein Theil als kohlen-saures Kali zurückbleibt. Späterhin, wenn die Salzlösung an essigsaurem Kali ärmer und an kohlen-saurem Kali reicher wird, tritt auch Sauerstoff am positiven Pol auf, anfangs jedoch keine Spur davon. Diese Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Zur Darstellung des reinen Methyls auf dem letzteren Wege ist es nothwendig, die am positiven Pol auftretenden gasförmigen Producte von dem am andern Pole frei werdenden Wasserstoff gesondert zu erhalten, da die Gase, einmal gemengt, sich mechanisch nicht mehr trennen lassen. Man bedient sich dazu folgender Vorrichtung. Auf eine runde poröse Thonzelle wird ein an beiden Seiten offener kleiner Glas-cylinder von gleichem Durchmesser durch einen umgelegten Kautschuckstreifen luftdicht befestigt, die Zelle alsdann mit der Auflösung von essigsaurem Kali so weit gefüllt, dass dieselbe die Stelle, wo Glas und Thonzelle sich berühren, um wenigstens ein Zoll überragt, und darauf die obere Oeffnung durch einen gut passenden Kork luftdicht verschlossen. In dem Kork befindet sich, ebenfalls luftdicht (in einer dünnen Glasröhre) eingekittet, der Leitungsdraht, an welchem ein dünnes rundes Platinblech (als Elektrode) befestigt ist, das demnach gleichzeitig mit dem Kork in die Zersetzungszelle eingesenkt ist. Außerdem umschließt der Kork noch das Gasleitungsrohr. Die ganze Vorrichtung steht in einem weiteren offenen Glasgefäß, darin von einem cylindrisch gebogenen Kupferblech (die andere Elektrode) umschlossen, welches ebenfalls in einen Draht ausläuft. Füllt man darauf das äußere Gefäß mit einer Auflösung von essigsaurem Kali bis zur Höhe der Flüssigkeitssäule in der inneren Zelle, und elektrolysirt auf die

¹⁾ Das gasförmige Product von der Zusammensetzung des Methyls, welches Frankland und Kolbe durch Zersetzung von Cyanäthyl mittelst Kalium (beide nicht ganz wasserfrei) erhielten und unter dem Namen Methyl beschrieben haben (Annalen der Chemie, Bd. LXXV. S. 269), ist späterhin von denselben als Aethylwasserstoff: $(C_4H_5) \cdot H$ (mit dem Methyl isomer), erkannt worden.

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXXI. S. 213. — ³⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXIX. S. 275.

Weise, dass der positive Pol der Kette mit dem Platinblech in der inneren Zersetzungszelle in Contact steht, so entweichen Methylgas und Kohlensäure im raschen Strom durch die in den Kork eingesetzte Gasleitungsröhre. Um das Methylgas von der Kohlensäure zu trennen, lässt man das Gasgemenge durch einen mit concentrirter Kalilauge gefüllten Kugelapparat treten — eine  förmig gebogene Glas-ein System neben einander liegender Kugeln geblasen ist. Da das Methylgas außerdem noch durch eine geringe Menge eines riechenden Gases, welches durch rauchende Schwefelsäure zerstört wird (wahrscheinlich essigsäures Methylxyd) verunreinigt ist, so muss das Gas weiter noch drei Liebig'sche sog. Kaliapparate durchstreichen, dessen ersterer mit rauchender Schwefelsäure, der zweite mit Kalilauge und der letzte wieder mit gewöhnlicher Schwefelsäure (zum Trocknen bestimmt) gefüllt ist.

Das so erhaltene reine Methyl ist ein farb- und geruchloses Gas, im Wasser fast unlöslich und auch im Alkohol wenig löslich, durch eine Kälte von -16° nicht condensirbar, von 1,0365 specifischem Gewicht, nämlich

1 Vol. Kohlendampf . . .	0,8292
3 „ Wasserstoff . . .	0,2073
<hr/>	
1 Vol. Methyl	1,0365

Es verbrennt mit schwach bläulicher nicht leuchtender Flamme, ähnlich wie das Grubengas, mit dem es überhaupt eine große Aehnlichkeit besitzt. — Concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung darauf. Das Methyl verbindet sich ferner nicht direct mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, noch auch im Dunkeln mit Chlor. Gleiche Volumina Chlor und Methyl, im Dunkeln gemischt und dann dem Tageslicht ausgesetzt, vereinigen sich ohne Volumverminderung. Das Product ist jedoch nicht Methylchlorür, sondern besteht aus einem Gemenge von gleichen Volumen Salzsäuregas und einem Gas, welches, wenn es eine einfache chemische Verbindung wäre, nach der Formel: C_4H_5Cl , zusammengesetzt seyn müsste, also mit Chloräthyl isomer wäre, von dem jedoch Frankland vermuthet, dass es ein Gemenge sey von unzersetztem Methyl und einem einfach gechlorten Methyl von der Formel: $C_2\left\{\begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl \end{smallmatrix}\right.$. Letzteres Gas erhält man rein, wenn man 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Methyl vermischt und dem zerstreuten Tageslicht aussetzt. Es bilden sich hierbei ohne Volumveränderung 2 Vol. Salzsäuregas und 1 Volum gechlortes Methylgas. (Der mit dem Methyl isomere Aethylwasserstoff, durch Zersetzung von Jodäthyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser erhalten, liefert bei der Behandlung mit 2 Vol. Chlorgas unter bedeutender Volumverminderung neben Salzsäure eine ölige Flüssigkeit (Frankland¹).

Die Erfahrung, dass jenes Methylgas nicht mit ähnlichen starken Affinitäten begabt ist, wie manche andere organische Radicale, hat mehrere Chemiker veranlasst, die Identität desselben mit dem in den Methylverbindungen hypothetisch angenommenen Methylradical in Abrede zu stellen, und jenes Gas vielmehr nur für eine polymere Verbindung zu halten. Gerhardt und Andere, gestützt auf mancherlei Thatsachen, huldigen der Ansicht, dass das Aequivalent des freien Me-

¹) Annalen der Chemie, Bd. LXXVII, S. 239 ff.

thylgases durch die Formel $C_4 H_6$ auszudrücken sey. Obschon indessen manche Argumente für diese Annahme zu sprechen scheinen, so entbehrt auch die andere Ansicht ebensowenig der Begründung. Welche von beiden den Vorzug verdient, lässt sich gegenwärtig unmöglich bestimmen. Man ist daher wohl berechtigt, die einfachere Vorstellung, dass nämlich das Methylgas mit dem Radical der Methylverbindungen identisch sey, wenigstens so lange festzuhalten, bis erwiesen ist, dass das Aequivalent des freien Wasserstoffgases ebenfalls verdoppelt werden muss.

Verbindungen des Methyls. Das Methyl hat nicht nur in freier Form große Aehnlichkeit mit dem Wasserstoff, dessen Homolog es ist, sondern zeigt auch in seinen Verbindungen die größte Uebereinstimmung damit. Wenngleich die Verbindungen desselben mit den Haloiden die stark sauren Eigenschaften nicht besitzen, welche den entsprechenden Wasserstoffverbindungen eigenthümlich sind, so entbehren sie derselben doch keineswegs. Denn, wie Hofmann nachgewiesen hat (vergl. Art. Methylamin), vereinigt sich z. B. Jodmethyl direct mit dem Trimethylamin, ebenso wie Jodwasserstoffsäuregas und Ammoniak, zu einem neutralen Salz.

In wie hohem Grade das Methyl nebst seinen anderen Homologen befähigt ist, die Rolle des Wasserstoffs zu spielen, offenbart sich am deutlichsten bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, Arsens, Antimons, Phosphors etc., in denen, wie es scheint, der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent gegen Methyl ausgetauscht werden kann, wobei die ursprüngliche Verbindung ihren chemischen Charakter im Allgemeinen nur wenig verändert. Dem Ammoniak entspricht das Trimethylamin (s. Methylamin), dem Arsenwasserstoff das homologe Kakodyl, dem Antimonwasserstoff das Stibmethyl, dem Phosphorwasserstoff die von Thénard entdeckten Methylphosphorverbindungen (s. unten). Diesen im freien Zustande wirklich gekannten zusammengesetzten copulirten Radicalen reihen sich von selbst die noch nicht isolirten hypothetischen Radicale ähnlicher Natur an, welche wir in den Formyl- und Acetylverbindungen annehmen müssen: nämlich $H^{\wedge}C_2$ (Formyl) und $(C_2 H_3)^{\wedge}C_2$ (Acetyl), so wie das in der Methylthionsäure (s. d.) gedachte copulirte Radical $(C_2 H_3)^{\wedge}S_2$, dessen entsprechende Wasserstoffverbindung: $H^{\wedge}S_2$ freilich noch nicht bekannt ist, wenn man nicht das Wasserstoffsupersulfid als solches ansprechen darf.

Die Phosphormethyle entstehen nach P. Thénard¹⁾, welcher sie entdeckte, auf ähnliche Weise, wie die correspondirenden Wasserstoffverbindungen, nämlich durch Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium bei höherer Temperatur. Es sollen sich, nach den mangelhaften Angaben Thénard's, nicht weniger als fünf verschiedene Phosphormethyle bilden, von denen zwei feste Körper, die drei andern flüssig sind. Von den letzteren ist das eine eine starke Basis, welche durch Oxydation leicht in eine Säure von nicht näher ermittelter Zusammensetzung übergeht, das andere eine selbstentzündliche flüchtige Flüssigkeit, ersteres nach der Formel $C_6 H_9 P = (C_2 H_3)_3 P$, Trimethylphosphor, letzteres nach der Formel: $C_4 H_6 P = (C_2 H_3)_2 P$, Bimethylphosphor, zusammengesetzt.

¹⁾ Institut 1846. Nro. 602. — Comptes rendus de l'Acad. T. XXV p. 892; auch in Jahresberichte von Liebig und Kopp 1847 u. 1848 S. 645.

Der Bimethylphosphor, über dessen Abscheidung von den übrigen Producten die Angaben fehlen, ist nach Thénard eine farblose, durchsichtige, etwas dickliche, in Wasser unlösliche, stinkende Flüssigkeit, welche bei 250° siedet und an der Luft sich von selbst entzündet. Bei langsamer Sauerstoffabsorption verwandelt sie sich in eine krystallinische Säure von unbekannter Zusammensetzung. Sie vereinigt sich mit Salzsäuregas zuerst zu einer festen beständigen, krystallinischen Substanz, dann zu einer sauren, flüssigen, weniger beständigen Verbindung, zuletzt zerfällt sie und es entsteht das chlorwasserstoffsäure Salz der Basis $(C_2 H_3)_3 P$ nebst einem gelben, geruch- und geschmacklosen indifferenten Körper von der Zusammensetzung: $(C_2 H_3)_2 P_2$. — Die zuerst entstehende krystallinische Substanz: $(C_2 H_3)_3 P \cdot HCl$ zeigt ein höchst merkwürdiges Verhalten gegen Wasser von verschiedenen Temperaturen. In Wasser von 0° löst sie sich unverändert auf; wird die Lösung aber erwärmt, so zerfällt die aufgelöste Verbindung unter Assimilation der Elemente des Wassers in dieselbe Säure, welche durch Oxydation der Base $(C_2 H_3)_3 P$, des Trimethylphosphors, entsteht und einen gasförmigen Körper $C_2 H_5 P$, d. i. Phosphorwasserstoffgas, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, $= C_2 H_3 \left. \begin{matrix} H_2 \\ \end{matrix} \right\} P$. Letzterer verwandelt sich mit dem gleichen Volumen Sauerstoff in eine sehr saure Flüssigkeit, mit Salzsäuregas dagegen in eine krystallinische Substanz, woraus Wasser das Gas sogleich wieder entbindet.

Methylzink: $(C_2 H_3) Zn$, ist von Frankland¹⁾ die entzündliche Substanz genannt, welche nach der Einwirkung von Zink auf Jodmethyl in höherer Temperatur nebst Jodzink zurückbleibt, wenn das gebildete Methylgas entfernt ist. Sie geht, wenn man diesen Rückstand in einem mit trockenem Wasserstoff gefüllten Apparate der trockenen Destillation unterwirft, als farblose durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äußerst widrigem Geruch über, welche sich in Berührung mit Luft entzündet, und dann mit glänzender, grünlich blauer Flamme verbrennt, unter Bildung eines weißen Rauchs von Zinkoxyd. Sie theilt anderen brennbaren Gasen, z. B. Methylgas oder Grubengas, in denen sie abgedunstet ist, ihre Selbstentzündlichkeit nicht mit; angezündet verbrennen sie dann aber mit einer Flamme, aus der sich, ähnlich wie aus Arsenwasserstoff, eine schwarze metallische Schicht von Zink auf hineingehaltene kalte Körper niederschlägt. — Die Dämpfe des Methylzinks sind im hohen Grade giftig, und wirken eingeathmet besonders irritirend auf das Nervensystem.

Das Methylzink zersetzt Wasser wie Kalium mit solcher Heftigkeit, dass das Röhrchen, in welchem man es in Wasser bringt, unter dem Wasser rothglühend wird. Die Zersetzungsproducte sind Zinkoxyd und Methylwasserstoff (Grubengas): $(C_2 H_3) Zn + H O = Zn O + (C_2 H_3) H$, wodurch die directe Analyse Bestätigung erhält.

H. K.

Methyläther syn. mit Methyloxyd.

Methylal (Formal, Formomethylal), Zersetzungspro-

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. LXXI, S. 213 ff.

duct des Holzgeist. Von Kane¹⁾ entdeckt, von Malaguti²⁾ analysirt.

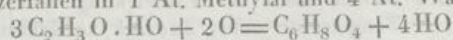
Formel: $C_6H_8O_4$.

Unterwirft man gleiche Theile Holzgeist und Braunstein mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, der Destillation, so erfolgt eine heftige Reaction und man erhält eine Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Methylal, ameisensaurem Methyloxyd, unzersetzt Holzgeist, Aldehyd und Ameisensäure besteht.

Das Destillat fängt bei 40° an zu sieden und der Kochpunkt steigt allmählig auf $70-80^\circ$. Nur das zuerst Uebergelende wird aufgefangen, über Chlorcalcium rectificirt und mit eingesenktem Thermometer einer neuen Destillation unterworfen, wobei nur der Theil gesammelt wird, welcher bei $42^\circ C.$ übergeht. Wird diese Operation im Kleinen ausgeführt, so lässt sich kaum eine Beimengung von essigsäurem Methyloxyd vermeiden, und aus diesem Grunde ist, nach Malaguti, der von Kane und von Dumas³⁾ unter den Namen Formal und Formomethylal beschriebene und für dreibasisches ameisensaures Methyloxyd gehaltene Körper nichts anderes als ein Gemenge von Methylal mit ameisensaurem Methyloxyd.

Das Methylal bildet eine farblose, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,8551 specif. Gew. Es siedet unter 0,7615 M. Druck bei $42^\circ C.$ und das specif. Gew. seines Dampfes beträgt 2,625. Es löst sich in drei Thln. Wasser und in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, und kann aus der wässerigen Lösung durch Kali, theilweise auch durch Chlorcalcium abgeschieden werden.

Zu seiner Bildung nehmen 3 At. Methyloxydhydrat 2 At. Sauerstoff auf und zerfallen in 1 At. Methylal und 4 At. Wasser:



Methyloxydhydrat Methylal.

Chlorgas wirkt anfangs sehr unbedeutend auf das Methylal ein, nach mehrstündigem Durchleiten erfolgt aber eine lebhaftere Reaction, wobei sich ein großer Theil der Substanz, ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln, verflüchtigt. Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, so löst er sich größtentheils darin auf, und es bleibt ein ölförmiger Körper zurück, der in Berührung mit Wasser allmählig in Kohlensäurechlorid und Ameisensäure zerfällt.

Str.

Methylalkohol s. Methyloxydhydrat.

Methylamid syn. mit Methylamin.

Methylamin, Methylamid, Methyliak, Methamin. Organische Salzbase. Formel: $C_2H_5N = C_2H_3 \left. \begin{matrix} H_2 \\ \end{matrix} \right\} N$.

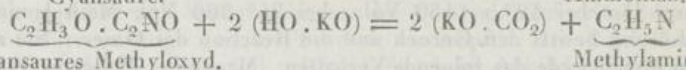
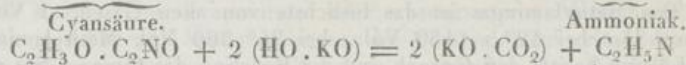
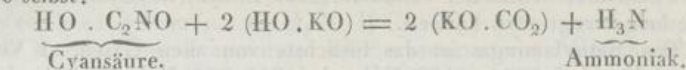
Das Methylamin wurde im Jahre 1849 von A. Wurtz⁴⁾ entdeckt.

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 175. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXX, p. 390. Auch im Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XVIII, S. 67.

³⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXVII, S. 135.

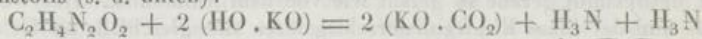
⁴⁾ A. Wurtz Compt. Rend. XXVIII, 223 und 323; XXIX, 169 und 263. XXX, 9. XXXII, 414. Ann. Ch. Phys. [3] XXX, 443. Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 317. — Hofmann Phil. Trans. 1851, II, 357. Chem. Soc. Qu. J. IV, 304. Ann. Ch. Pharm. LXXIX, II. — Rochleder Ann. Chem. Pharm. LXIX, 120. — Wertheim Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 210. — Anderson Edinb. Trans. XXI, 57. Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 341.

Er erhielt es bei der Zerlegung des cyansauren Methyloxyds, oder des mit demselben isomeren cyanursauen Methyloxyds, welches sich unter dem Einflusse der Alkalien in ähnlicher Weise spaltete wie die Cyansäure selbst:

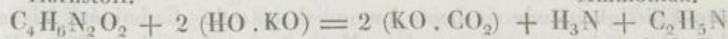


Cyansaures Methyloxyd.
Methylamin.

Es entsteht neben Ammoniak bei gleicher Behandlung des Methylharnstoffs (s. d. unten):

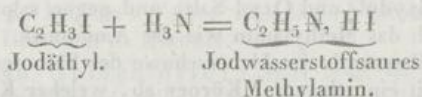


Harnstoff.
Ammoniak.



Methylharnstoff.
Ammo- Methyl-
niak. amin.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl liefert ebenfalls Methylamin:



allein neben dem Methylamin bildet sich die ganze Reihe methylirter Basen, nämlich Bimethylamin, Trimethylamin und endlich die Tetramethylammoniumbase, letztere in grosser Menge (Hofmann).

Das Methylamin ist endlich in mehreren Processen aufgefunden worden, welche sich noch nicht in einfachen Gleichungen darstellen lassen. Es entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Chlor auf Caffein (Rochleder), beim Kochen von Caffein mit Kalilauge (Wurtz), beim Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Kalihydrat zu einer Temperatur von 200° neben anderen Producten (Wertheim), und endlich gleichzeitig mit Propylamin bei ähnlicher Behandlung von Codein bei einer Temperatur von 120° bis 175° (Anderson).

Die Darstellung des Methylamins ist der des Ammoniaks vollkommen analog. Vollständig getrocknetes chlorwasserstoffsäures Methylamin, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt, wird in einer Retorte oder in einer Röhre mit zugeschmolzenem Ende der Destillation unterworfen und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen.

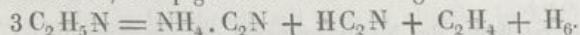
Das Methylamin ist ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches sich einige Grade unter 0° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt, die in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Der Geruch desselben ist stark ammoniakalisch unter einer Beimischung des Geruchs nach faulen Fischen. Die Dampfdichte, bei 43° genommen, ist 1,08 (Izarn). Die theoretische Dampfdichte für 4 Vol. ist 1,0731. Die Reaction dieser Base ist stark alkalisch wie die des Ammoniaks; wie letzteres erzeugt es stark weisse Nebel, wenn sein Dampf mit den Dämpfen von Chlorwasserstoffsäure in Berührung kommt. Das Gas wird von dem gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäure zu einer weissen, an der Luft zerfliesslichen, dem Salmiak analogen Salzmasse condensirt; mit dem halben Volumen Kohlensäure bildet

es eine, dem wasserfreien kohlensuren Ammoniak analoge weisse Masse. Es unterscheidet sich von dem Ammoniak durch die leichte Entzündlichkeit; es verbrennt mit gelblicher Flamme zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, denen bei vollkommenem Lufzutritt Cyan und Blausäure beigemischt seyn können.

Das Methylamingas ist das löslichste von allen Gasen. 1 Volum Wasser löst bei 12^o,5 1150 Vol., bei 25^o 960 Vol. Methylamingas. Die Lösung besitzt den Geruch und die Reaction des Gases. Sie zeigt gegen Metalloxyde das folgende Verhalten. Magnesia-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Chrom-, Uran-, Zinn-, Zink- und Kupfer-Salze werden von dem Methylamin gerade so gefällt wie von dem Ammoniak. Der weisse Zink- und der blaue Kupferniederschlag lösen sich gleichfalls im Ueberschusse wieder auf, der letztere unter Bildung einer ähnlichen azurblauen Flüssigkeit, wie sie beim Ammoniak entsteht. Cadmium-, Nickel- und Kobalt-Salze werden von dem Methylamin ebenfalls gefällt. Der Niederschlag ist aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Essigsäures Bleioxyd wird von der Methylaminlösung kaum getrübt, während das salpetersaure eine starke weisse Fällung giebt. Gegen Quecksilberoxydul- und Oxyd-Salze und gegen salpetersaures Silberoxyd verhält sich das Methylamin wie das Ammoniak. Aus der Lösung des gefällten Silberoxyds im Ueberschusse des Fällungsmittels setzt sich nach einiger Zeit ein schwarzer Körper ab, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Silber enthält und dem Knallsilber analog zu seyn scheint, übrigens nicht explosiv ist. Goldchlorid liefert eine gelbbraune Fällung, welche sich im Ueberschusse wieder auflöst. Platinchlorid giebt einen orangegelben, in Blättchen krystallisirenden Niederschlag, welcher indessen nur bei grosser Concentration der vermischten Flüssigkeiten entsteht.

Ueber die Constitution des Methylamins vergl. Artikel Basen, organische, Supplement, S. 468.

Verwandlungen des Methylamins. Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zerlegt sich das Methylamingas in Cyanammonium, Blausäure, Sumpfgas und Wasserstoffgas:



Chlor und Brom zersetzen das Methylamin unter Bildung von chlorwasserstoffsäuren und bromwasserstoffsäuren Salzen, während gleichzeitig gechlorte und gebromte Verbindungen entstehen, wahrscheinlich Bichlor- und Bibrommethylamin.

Auf Zusatz von Jod zu einer Lösung von Methylamin entsteht ein granatrother Niederschlag von Bijodmethylamin $\text{C}_2(\text{H}_3\text{J}_2)\text{N}$, während die fast farblose Lösung jodwasserstoffsäures Methylamin enthält. Das Bijodmethylamin ist nicht explosiv; es löst sich im Alkohol unter theilweiser Zersetzung. Auch Kali zerlegt es unter Bildung von Jodkalium und anderen noch nicht genau untersuchten Producten.

Die Einwirkung des Kaliums auf das Methylamingas scheint in zwei Stadien vor sich zu gehen, von denen jedoch nur die letzte vollkommen untersucht ist. Im Beginn der Reaction vermehrt sich das Volum des Gases nur äusserst wenig, während der Rückstand eine amidartige Verbindung zu enthalten scheint. Beim Erhitzen aber vermehrt sich das Volum beträchtlich und man hat, sobald die Einwirkung vollendet ist, reines Wasserstoffgas und Cyankalium: $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{K} = \text{K}\text{C}_2\text{N} + \text{H}_2$.

Die Einwirkung des Kaliums auf das Methylamin liefert eine elegante Methode, diesen Körper zu analysiren.

Verbindungen des Methylamins. Chlorwasserstoffsäures Methylamin: C_2H_5N, HCl . Eine wässrige Lösung des durch Kochen von cyansaurem oder -cyanursäurem Methoxyd mit Kalilauge erhaltenen Methylamingases in Wasser wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand in siedendem absoluten Alkohol gelöst, liefert beim Abkühlen der Lösung schöne große Blätter, welche im Augenblicke ihre Bildung stark irisiren. Das chlorwasserstoffsäure Methylamin ist ein zerfließliches Salz. Etwas über 100^0 schmilzt es und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in weißen dichten Dämpfen, welche sich an kalten Körpern als weißes Pulver anlegen. Versuche, aus dem chlorwasserstoffsäuren Methylamin entweder durch Kaliumamalgam oder durch die galvanische Säule einen dem Ammoniumamalgam analogen Körper darzustellen, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt.

Methylamin-Platinchlorid: $C_2H_5N, HCl + PtCl_2$. Goldgelbe Schuppen, in heißem Wasser löslich und daraus beim Erkalten krystallisirend. Unlöslich in Alkohol.

Methylamin-Goldchlorid: $C_2H_5N, HCl + Au_2Cl_3$. Prachtvolle, goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche man durch Abdampfen einer Mischung von Goldchlorid mit chlorwasserstoffsäurem Methylamin erhält.

Methylamin-Quecksilberchlorid: $C_2H_5N, HCl + HgCl$. Große Krystalle, durch Abdampfen einer Mischung von gleichen Äquivalenten der beiden Salze erhalten.

Bromwasserstoffsäures Methylamin: C_2H_5N, HBr . Zerfließliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, welches aus letzterem in großen, fettglänzenden Blättern anschießt.

Jodwasserstoffsäures Methylamin: C_2H_5N, HI . Farblose Blätter, die sich an der Luft bräunen; sehr zerfließlich und löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefelsäures Methylamin. In Wasser und Alkohol äußerst löslich. Krystallisirt nicht.

Salpetersäures Methylamin: $C_2H_5N, HO.NO_3$. Lange, dem salpetersäuren Ammoniak ähnliche Prismen, welche man durch directe Sättigung von Methylamin mit Salpetersäure erhält. Die Krystalle sind sehr zerfließlich und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Bei der Destillation zerlegen sie sich unter Bildung von gasförmigen Producten und ölartigen Tropfen, welche im Wasser unlöslich sind.

Oxalsäures Methylamin: $C_2H_5N, HO.C_2O_3$, wird durch Sättigung von Methylamin mit Oxalsäure erhalten. Schwierig krystallisirbares Salz. Durch Destillation verwandelt sich dieses Salz in

Methyloxamid: C_2H_4N, C_2O_2 , welches sich im Hals der Retorte in langen, schönen Nadeln sublimirt. Dieselbe Substanz erhält man mit großer Leichtigkeit, wenn man das Methylamin auf Oxalsäure-Aether einwirken lässt. Das Methyloxamid schlägt sich als weißer Krystallbrei nieder, der aus siedendem Wasser oder aus Alkohol worin er weniger löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Beim Sieden mit den

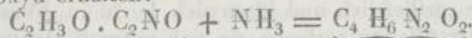
Alkalien wird Alkohol und Ammoniak regenerirt. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt diese Substanz.

Saures, oxalsaures Methylamin, wird durch Zusatz von Oxalsäure zu dem neutralen Salze erhalten; es krystallisirt leichter als letzteres. Beim Erhitzen auf 160° verwandelt sich dieses Salz in

Methyloxaminsäure, welche theilweise im Rückstand bleibt, und theilweise sich als krystallinisches Sublimat in der Retorte anlegt. Diese Säure bildet sich jedoch nur in geringer Menge, indem ein Theil der Oxalsäure in der Form von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser entweicht, während das zurückbleibende neutrale Salz in Methyloxamid übergeht. Nach Beendigung der Operation löst man den Rückstand und das Destillat in siedendem Wasser, sättigt mit Kreide und verdampft die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Die so erhaltene Masse ist methyloxaminsaurer Kalk, nebst einer gewissen Menge Methyloxamid, von welchem man sie durch Erhitzen befreit. Das Methyloxamid entweicht, während methyloxaminsaurer Kalk zurückbleibt, der nur noch aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden braucht. Dieses Salz enthält: $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_5$.

Kohlensaures Methylamin. Bei der Destillation eines Gemenges von chlorwasserstoffsauerm Methylamin mit kohlensaurem Kalk erhält man ein flüssiges Destillat, welches eine feste Materie enthält. Letztere scheint wasserfreies kohlensaures Methylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, CO_2 zu seyn, während die Lösung wasserhaltiges Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, $\text{HO} \cdot \text{CO}_2$ enthält. Es gelang Wurtz nicht, beide Salze vollkommen von einander zu trennen.

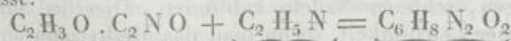
Cyansaures Methylamin, Methylaminharnstoff, Methylharnstoff: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{O}_2$. Verdampft man eine Auflösung von schwefelsauerm Methylamin und cyansaurem Kali zur Trockniss, so erhält man beim Auslaugen des Rückstandes mit Alkohol einen krystallisirten Körper, welcher in der Methylaminreihe den gewöhnlichen Harnstoff repräsentirt, d. h. Harnstoff ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Lange, vierseitige durchsichtige Prismen, welche in Wasser löslich sind; die wässrige Lösung wird durch Salpetersäure wie der gewöhnliche Harnstoff gefällt. Das krystallinische Nitrat enthält $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$ und ist viel löslicher als der Methylharnstoff selbst. Der Methylharnstoff wird auch einfach durch die Einwirkung des Ammoniaks auf cyansaures Methyloxyd erhalten:



cyansaures Methyloxyd. Methylharnstoff.

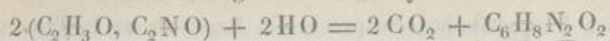
Durch Kochen mit Kalilauge zerlegt er sich in Methylamin, Ammoniak und Kohlensäure (s. S. 234).

Bimethylharnstoff: $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{O}_2$, entsteht, wenn man auf cyansaures Methyloxyd statt Ammoniak Methylamin einwirken lässt:



cyans. Methyloxyd. Methylamin. Bimethylharnst.

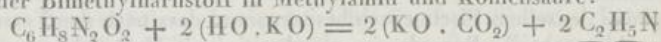
oder wenn das cyansure Methyloxyd mit Wasser in Berührung kommt, wobei sich reine Kohlensäure entwickelt:



cyans. Methyloxyd.

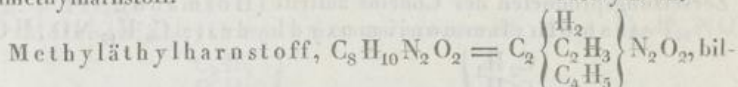
Bimethylharnstoff.

Weisse krystallinische Masse, welche bei 97° schmilzt und bei höherer Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, \text{HO} \cdot \text{NO}_5$. Mit Kali geschmolzen zerlegt sich der Bimethylharnstoff in Methylamin und Kohlensäure:

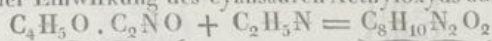


Bimethylharnstoff.

Methylamin.



det sich bei der Einwirkung des cyansuren Aethyloxyds auf Methylamin:



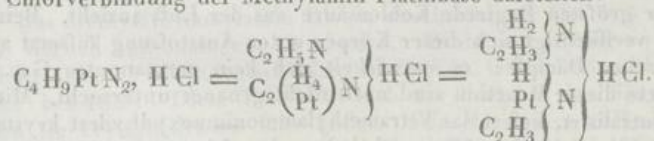
cyans. Methyloxyd.

Methyläthylharnstoff.

Zerfließliche Krystallmasse.

Methylam-Platinbasen. Braunes Patinchlorür, mit wässrigem Methylamin behandelt, verwandelt sich unter Wärmeentwicklung in ein chromgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches $\text{Pt Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ enthält, also dem grauen Magnus'schen Salze correspondirt. Wird dasselbe mit Salpetersäure erhitzt, so wird unter Entwicklung von rothen Dämpfen und Absatz eines grauen Pulvers (Platin?) eine Lösung erhalten, welche beim Abkühlen Krystalle einer wahrscheinlich dem Gros'schen Salze entsprechende Verbindung liefert.

Die der Reiset'schen Base entsprechende Methylaminverbindung erhält man sehr leicht, wenn man den so eben erwähnten chromgelben Körper, $\text{Pt Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, mit überschüssiger Methylaminlösung bis zur Lösung behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz abgedampft, liefert Krystalle, welche mehrmals aus Wasser und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt, worin sie weniger leicht löslich sind, die reine Chlorverbindung der Methylamin-Platinbase darstellen:

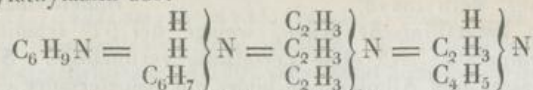


Wird dieses Salz auf 160° erhitzt, so entweicht reines Methylamin und der in Wasser lösliche Rückstand enthält eine zweite Base, welche höchst wahrscheinlich dem in ähnlicher Weise aus der Reiset'schen Platinbiammoniumbase entstehenden Körper entspricht.

Bimethylamin ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten worden, bildet sich aber in kleiner Quantität bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak (Hofmann).

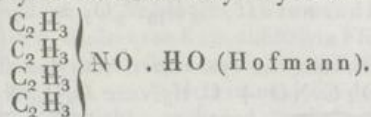
Trimethylamin. In derselben Reaction entsteht auch eine kleine Menge Trimethylamin, ist aber ebenfalls noch nicht im reinen Zustande aus diesem Gemenge dargestellt worden (Hofmann). Es ist indess nicht unmöglich, dass die unter den Namen Propylamin, Oenylamin und Metacetamin beschriebene, bereits auf verschiedenen Wegen erhaltene Base nichts anders als Trimethylamin ist. Die durch den Versuch ermittelte Formel drückt ebensowohl Propylamin (die dem un-

bekanntem Propylalkohol entsprechende Base) als auch Trimethylamin oder Methyläthylamin aus:



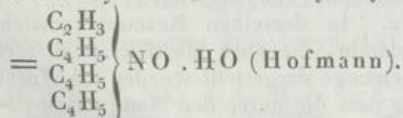
Diese Vermuthung wird dadurch bestärkt, dass das unreine Trimethylamin und das nach Wertheim's Verfahren erhaltene Propylamin genau denselben Fischgeruch besitzen, und dass nach den Versuchen von Anderson das Propylamin gleichzeitig mit Methylamin mit den Zersetzungsproducten des Codeins auftritt (Hofmann).

Tetramethylammoniumoxydhydrat: $C_8H_{12}NO \cdot HO =$



Erhitzt man Jodmethyl mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, am besten in einem verschlossenen Rohre, so löst es sich schnell auf¹⁾, und die gelbe Flüssigkeit enthält nicht weniger als fünf verschiedene Jodverbindungen, nämlich Jodammonium, Jodmethylammonium (jodwasserstoffsaurer Methylamin), Jodbimethylammonium (jodwasserstoffsaurer Bimethylamin), Jodtrimethylammonium (jodwasserstoffsaurer Trimethylamin) und endlich Jodtetramethylammonium. Von diesen fünf Verbindungen bilden sich nur die erste und letzte in beträchtlicher Menge. Wird die neutrale Lösung abgedampft, so setzen sich prachtvolle, blendend-weiße flache Nadeln ab, welche die letztgenannte Verbindung darstellen. Diese Krystalle, welche in reinem Wasser leicht löslich, in kalihaltigem Wasser schwer löslich sind (die Lösung hat einen äußerst bitteren Geschmack), enthalten $C_8H_{12}NI$. Wird die Jodverbindung mit Silberoxyd gekocht, so bildet sich Jodsilber. Die geruchlose Auflösung enthält Tetramethylammoniumoxydhydrat, welches nach dem Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raume als zerfließliche Krystallmasse von bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction erhalten wird, welche mit der größten Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieser Körper unter Ausstoßung äußerst ammoniakalischer Dämpfe; es entwickelt sich kein permanentes Gas. Die Producte dieser Reaction sind noch nicht genauer untersucht. Mit Säuren neutralisirt, liefert das Tetramethylammoniumoxydhydrat krystallisirbare Salze. Auf diese Weise wird das schwefelsaure, oxalsaure und salpetersaure Salz dargestellt; letzteres krystallisirt in glänzenden Nadeln. Das Chlorid, welches ebenfalls krystallisirt erhalten werden kann, giebt mit Platinchloridlösung ein prächtig orangegelbes, in regelmäßigen Octaedern krystallisirendes Doppelsalz: $C_8H_{12}NEl + PtCl_2$, welches im Wasser viel löslicher ist als das entsprechende Ammoniak Salz.

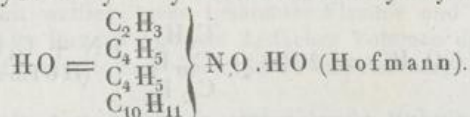
Methyltriäthylammoniumoxydhydrat: $C_{14}H_{18}NO \cdot HO$



¹⁾ Die Reaction vollendet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, oder, wenn man eine Alkohollösung von Ammoniak anwendet, in wenigen Stunden.

Jodmethyl mit Triäthylamin (s. d.) erhitzt, erstarrt augenblicklich zu einer schönen Krystallmasse von Jodmethyltriäthylammonium: $C_{14}H_{18}NI$, deren Verhalten ähnlich ist wie das des Jodtetramethylammonium (vergl. auch Tetramethylammoniumoxyd). Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Base in Freiheit gesetzt, sie ist löslich in Wasser, geruchlos, von stark alkalischer Reaction und trocknet im leeren Raume zur zerfließlichen Krystallmasse ein. Das schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz, so wie das Chlorür krystallisiren. Letzteres bildet mit Platinchlorid einen schön orangegelben Niederschlag: $C_{14}H_{18}NCl + PtCl_2$.

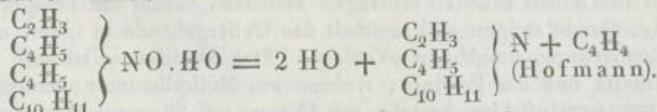
Methylbiäthylamylammoniumoxydhydrat: $C_{20}H_{24}NO$.



Behandelt man Biäthylamin mit Jodmethyl, so erfolgt augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction. Beim Erkalten erhält man harte, weiße Krystalle von Jodmethylbiäthylamylammonium, welche in Wasser löslich und aus dieser Lösung durch Kali unverändert gefällt werden. Durch Behandlung der Jodverbindung mit Silberoxyd wird die Base in Freiheit gesetzt; sie bildet eine stark alkalische Lösung, welche mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure neutralisirte krystallinische Salze liefert. Mit Platinchlorid giebt sie ein schönes Salz: $C_{20}H_{24}NCl + PtCl_2$.

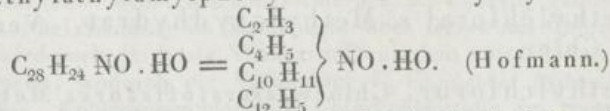
Unter dem Einfluss der Wärme geht dieser Körper in eine neue Base, nämlich in

Methyläthylamylamin über, indem sich Wasser und ölbildendes Gas entwickelt:



Das Methyläthylamylamin ist ein durchsichtiges Oel von angenehmem Geruch und analogem Geschmack. Es ist nur wenig in Wasser löslich, dem es einen entschieden alkalischen Geschmack ertheilt. Es siedet bei 135° . Diese Base löst sich nur langsam in Säuren, mit denen sie krystallisirbare Salze bildet. Das chlorwasserstoffsäure Salz giebt mit Platinchlorid ein sehr lösliches Doppelsalz: $C_{10}H_{19}N.HCl + PtCl_2$, welches sich beim Abdampfen der Mischung von beiden Salzen als tieforangegelbes Oel ausscheidet, das allmähig krystallinisch erstarrt.

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat:

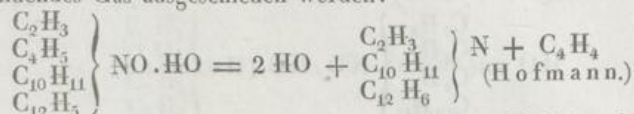


Setzt man eine Mischung von Aethylamylamin (Aethylamylphenylamin) (s. d. Suppl. 204) und Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre, während drei oder vier Tagen, der Wärme des siedenden Wassers aus, so spaltet sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere überschüssiges Jodmethyl, die untere ein Gemenge von jodwasserstoffsäurem Aethylamylamin und Jodmethyläthylamylphe-

nylammonium ist. Behandelt man die Lösung dieser beiden Jodverbindungen mit Silberoxyd, so scheiden sich die beiden Basen aus; das Aethylamylamin bleibt mit dem Jodsilber gemengt, während die Base mit dem langen Namen in Auflösung ist. Letztere bildet eine stark alkalische, äußerst bittere Lösung, welche, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und mit Platinchlorid gefällt, einen blassgelben, amorphen Platinniederschlag: $C_{28}H_{24}NCl + PtCl_2$, liefert.

Unter dem Einfluss der Wärme zerfällt die Base in ein neues Alkaloid, das

Methylamylphenylamin (Methylamylanilin), indem Wasser und ölbildendes Gas ausgeschieden werden:



Das Methylamylanilin ist ein in Wasser beinahe unlösliches Oel von sehr hohem Siedepunkt. Es bildet ein krystallinisches Platinsalz: $C_{24}H_{19}N, HCl + PtCl_2$. H.

Methylanilin }
Methyläthylanilin } s. Anilin Suppl. 257.

Methylbromür, Bromwasserstoffsäures Methylen, *Hydrobromate de Méthylène.*

Formel: $(C_2H_3)Br$.

Nach Pierre¹⁾ erhält man diese Verbindung, wenn man bei einer Temperatur unter $+5^\circ$ und bei Abschluss des Sonnenlichts 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist auflöst und darauf 7 Thle. trockenen Phosphor in kleinen Stücken einträgt. Man lässt darauf die Temperatur um einige Grade steigen und sammelt das Uebergehende in einer, mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage. Das Destillat wird mit Vorsicht rectificirt und das Product, welches aus Methylbromür, Holzgeist und Bromwasserstoffsäure besteht, mit Wasser von 0° vermischt, worauf sich das Methylbromür in Tropfen abscheidet. Es wird zuerst mit schwach alkalischem, zuletzt mit reinem Wasser von 0° gewaschen, darauf einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und rectificirt.

Das Methylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, die sich etwas in Wasser und leicht in Holzgeist, Weingeist und Aether auflöst. Es hat einen durchdringenden ätherischen Geruch, siedet unter einem Druck von 0,759 M. bei $+13^\circ$, hat 1,664 specif. Gew. und behält seine vollkommene Flüssigkeit noch bei $-35^\circ,5$. Str.

Methylchloral s. Methyloxydhydrat, Verwandl. durch Chlor.

Methylchlorür, Chlorwasserstoffsäures Methylen, *Chlorhydrate de Méthylène.* Von Dumas und Peligot²⁾ entdeckt.

Formel: $(C_2H_3)Cl$.

Man erhält diese Verbindung durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von 2 Thln. Kochsalz, 1 Thl. Holzgeist und 3 Thln. concen-

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LVI, S. 146.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. LVIII, p. 25. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 17.

trirter Schwefelsäure, und Auffangen des sich bildenden Gases über Wasser, von welchem einige gleichzeitig entstehende Producte, Methyl-oxyd und Salzsäure, zurückgehalten werden. Auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Chlornatrium lässt sich das Methylchlorür erhalten, und nach Bunsen¹⁾ bildet es sich ebenfalls in reichlicher Menge, wenn kakodylsaures Kakodylsuperchlorid ($2C_4H_6AsO_3 + C_4H_6AsCl_3 + 6HO$) gelinde erwärmt oder wenn über trockene Kakodylsäure bei 100° bis 109° Chlorwasserstoffgas geleitet wird. S. Bd. IV, S. 244.

Das Methylchlorür ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch und süßem Geschmack. Es lässt sich bei -18° nicht condensiren, verbrennt mit weißer, grün gesäumter Flamme und hat 1,737 specif. Gew. Wasser löst bei 16° sein 2,8faches Volumen davon auf, die Lösung reagirt neutral und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert.

Wird das Gas durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so bilden sich, unter Abscheidung von Kohle Chlorwasserstoffsäure und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, welcher nicht von Wasser absorhirt und durch Chlorgas nur im Sonnenlicht angegriffen wird.

Da das Aethylchlorür in Berührung mit erhitztem Kalikalk in Chlorkalium, Wasser und ölbildendes Gas zerfällt, so stand zu erwarten, dass das Methylehlorür, wenn es über schwach erhitzten Kalikalk geleitet wird, in Chlorkalium, Wasser und Methylen (C_2H_2) zerfallen würde; dieses wurde aber durch Versuche, welche Dumas und Stass²⁾ anstellten, nicht bestätigt. Es entweicht dabei Wasserstoff und den Kalikalk findet man mit Chlor und Kohlensäure verbunden: $C_2H_3Cl + 3(KO \cdot HO) = 2(KO \cdot CO_2) + KCl + 6H$.

Wird Methylchlorürgas über erhitztes Phosphorcalcium geleitet, so verliert es seinen Chlorgehalt, es bildet sich Chlorcalcium und das Methyl vereinigt sich, nach P. Thénard³⁾, in mehreren Verhältnissen mit dem dabei frei werdenden Phosphor zu verschiedenen basischen, dem Methylamin analogen Verbindungen (vergl. d. Art. Methyl).

Chlorgas wirkt, nach Regnault⁴⁾, im zerstreuten Licht nicht auf Methylchlorür ein, im Sonnenlicht entstehen dagegen chlorhaltige Substitutionsproducte, in welchen 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffäquivalente gegen Chlor ausgewechselt sind. Zunächst entsteht ein ölförmiger Körper (*ether hydrochlorique monochloruré*) = $C_2H_2Cl_2$, welcher im Geruch Aehnlichkeit mit dem Oel des ölbildenden Gases hat. Sein specif. Gew. ist bei 18° = 1,344, er siedet bei 30°,5, und das specif. Gew. des Gases beträgt 3,012. Durch eine weingeistige Kalilösung wird diese Verbindung kaum angegriffen. — Durch weitere Einwirkung von Chlor wird Chloroform (*ether hydrochlorique bichloruré*) = C_2HCl_3 gebildet, und wird dieses bei Siedhitze im Sonnenlicht noch ferner mit Chlor behandelt, so wird auch das letzte Wasserstoffäquivalent entzogen und durch Chlor ersetzt, wodurch die Verbindung C_2Cl_4 (*ether hydrochlorique perchloruré*, Kohlensuperchlorid s. Chlorkohlenstoffe im Supplement) entsteht. Nachdem dieselbe durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation vom aufgelösten Chlor befreit ist, stellt sie eine Flüssigkeit

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLVI, S. 32. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXXIII, p. 157. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 165.

³⁾ L'Institut. Nr. 602, pag. 255, u. Compt. rend. T. XXV, pag. 892. — ⁴⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 328.

von weniger angenehmem Geruch als das Chloroform dar. Sie siedet bei 78° , hat 1,599 specif. Gew., und das specif. Gew. des Gases beträgt nach einer Mittelzahl von zwei Bestimmungen 5,33. Str.

Methyleyanür (Acetonitril), von Dumas und Peligot¹⁾ zuerst beobachtet, später von Dumas²⁾ und von Kolbe und Frankland³⁾ näher untersucht und beschrieben.

Formel: $(C_2H_3)C_2N$.

Man unterwirft ein inniges Gemenge von gleichen Atomgewichten Cyankalium und methyloxydschwefelsaurem Kali der trockenen Destillation, und rectificirt das Destillat, welches aus Methyleyanür, Wasser, etwas Cyanammonium und kohlen-saurem Ammoniak besteht, über geschmolzenes Chlorcalcium. Auf diese Weise dargestellt, enthält es immer etwas Cyanammonium, durch dessen Zersetzung das anfangs farblose Liquidum nach kurzer Zeit gebräunt wird. Unter den Verunreinigungen tritt mitunter auch ameisensaures Ammoniak auf; die Reinigung gelingt, nach Dumas, vollkommen, wenn das ursprüngliche Destillat zuerst mit Quecksilberoxyd gekocht, und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt wird.

Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man Acetamid (Acetylbioxydamid) mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterwirft, wodurch dem ersteren die Elemente von 2 At. Wasser entzogen werden. Das erhaltene Product wird durch Rectification über geschmolzenes Chlorcalcium und Magnesia gereinigt. Wird statt des Acetamids essigsäures Ammoniak auf gleiche Weise behandelt, so entsteht ebenfalls Methyleyanür.

Betrachtet man die Essigsäure nach der Formel $HO.(C_2H_3)C_2, O_3$ zusammengesetzt, so muss die Zusammensetzung des Acetamids durch die Formel $(C_2H_3)C_2, O_2; NH_2$ ausgedrückt werden, wonach sich die Umwandlung des letzteren leicht einsehen lässt. Dem Glied $C_2O_2; NH_2$ werden die Elemente von 2 At. Wasser entzogen, wodurch $C_2 + N$ zu Cyan zusammentreten und sich mit dem Methyl zu Methyleyanür vereinigen.

Das reine Methyleyanür bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem faulender Fische und wirkt betäubend, was jedoch von einer Beimengung von Cyanammonium herrühren kann. Chromsäure und kochende Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Durch Kalium entsteht eine heftige Reaction, es bildet sich Cyankalium unter Entweichen eines Gases, welches, nach Dumas, aus Kohlenwasserstoff und freiem Wasserstoff besteht.

Eine sehr interessante Zersetzung erleidet das Methyleyanür durch Alkalien. Während das essigsäure Ammoniak durch Wasserentziehung in Methyleyanür übergeführt wird, kann aus letzterem durch Zufügung von Wasser wieder Essigsäure und Ammoniak regeneriert werden; und dieses findet statt, wenn man Methyleyanür mit siedender Kalilauge behandelt. Der Apparat muss für diesen Versuch eine solche Einrichtung haben, dass das sich verflüchtigende Methyleyanür fortwährend durch Abkühlung condensirt und in die Kalilauge zurückgeführt wird. Es entweicht

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 36. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 26.
²⁾ Compt. rend., T. XXV, S. 383. — ³⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXV, S. 297.

dann, nach der Beobachtung von Kolbe und Frankland, Ammoniakgas und nach kurzer Zeit findet man das Kali mit Essigsäure verbunden: $(C_2H_3, C_2N + KO + 3HO = KO \cdot C_4H_3O_3 + NH_3)$.

Die Einwirkung von Chlor auf Methylocyanür ist nicht untersucht worden. Wird aber statt essigsäuren Ammoniaks chloressigsäures Ammoniak mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so entsteht ein gechlortes Methylocyanür (Chloracetonitril) $= (C_2Cl_3)C_2N$. Es ist flüchtig, siedet bei 81° und hat 1,444 specif. Gew. Auf die angegebene Weise mit Kalilauge behandelt zerfällt es, nach Dumas¹⁾, ebenfalls in Ammoniak und Chloressigsäure.

Man nimmt an, dass das Methylocyanür mit anderen Cyanverbindungen und mit Salzen Verbindungen eingehen könne, was jedoch noch einer weiteren Prüfung bedarf. Vermischt man, nach Gregory²⁾, concentrirte Auflösungen von methyloxydschwefelsäurem Kali und Kaliumeisencyanür, und verdampft die Lösung in gelinder Wärme bis zur Bildung eines Salzhäutchens, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in gelben Tafeln, und durch weiteres Verdampfen der stark alkalischen Mutterlauge im Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Weingeist kann eine zweite Verbindung, die in farblosen Krystallen anschießt, erhalten werden.

Das gelbe Salz bildet quadratische Tafeln, ganz ähnlich dem Blutlaugensalz, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in starkem Alkohol. Es verliert bei 100° etwa 13,5 Proc. Krystallwasser und wird dadurch milchweiß; beim stärkeren Erhitzen färbt es sich dunkel und entwickelt ein brennbares, stark nach Knoblauch riechendes Gas. Gregory fand in diesem Salze 29,73 Proc. Kalium und 15,39 Proc. Eisen; da er aber selbst vermuthet, dass dasselbe nicht frei von Kaliumeisencyanür gewesen sey, so bleibt die Zusammensetzung dieses Salzes noch festzustellen übrig.

Das farblose Salz gleicht in hohem Grade dem methyloxydschwefelsäuren Kali und unterscheidet sich davon hauptsächlich nur dadurch, dass es beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Nach Gregory's Analysen enthält dieses Salz 53,12 Schwefelsäure, 31,71 Kalium, 7,19 Kohlenstoff und 1,67 Wasserstoff, woraus sich jedoch keine annehmbare Formel berechnen lässt. Dass der Cyangehalt in diesem Salze von Methylocyanür herrühre, wie man angenommen hat, lässt sich durchaus nicht mit seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure in Einklang bringen; es scheint vielmehr, als ob Gregory eine Verbindung oder auch nur ein Gemenge von methyloxydschwefelsäurem Kali und Cyankalium unter Händen gehabt hat.

Str.

Methyldithionsäure syn. Methylunterschwefelsäure (Kolbe, Muspratt). Formel: $HO \cdot (C_2H_3)^{\wedge}S_2O_5$.

Diese der Aethyldithionsäure (s. Suppl. S. 74) sehr nahe verwandte Verbindung wird auf ganz analoge Weise wie jene erhalten, wenn man gleiche Theile Methylsulfoeyanür und mäsig concentrirte Salpetersäure in einer Retorte erhitzt, und das Destillat so oft zurückgießt, bis alles Oel zersetzt ist. Es entweichen dabei salpetrige Säure, Stickoxydgas nebst Kohlensäure (von der Oxydation des Cyans herrührend), und im Rückstande bleibt Methyldithionsäure nebst Salpetersäure, gewöhnlich

¹⁾ Compt. rend., T. XXV, S. 442. — ²⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXII, S. 269.

mit geringen Mengen von Schwefelsäure verunreinigt. Sie wird durch Abdampfen im Wasserbade zur Syrupconsistenz leicht von der Salpetersäure befreit. Wenn man alsdann mit Wasser verdünnt, durch kohlensauren Baryt neutralisirt, darauf das abfiltrirte auflösliche Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure wieder durch kohlensaures Bleioxyd wegnimmt, und das noch aufgelöste Bleioxyd aus der abfiltrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man die Methyldithionsäure rein in Auflösung (Muspratt ¹⁾). — Dieselbe entsteht bei ganz ähnlichem Verfahren durch Oxydation von zweifach Schwefelmethyl mit Salpetersäure (Muspratt ²⁾). — Die Identität dieser beiden Producte ist anfangs von Muspratt bezweifelt, indem er auf Grund mangelhafter analytischer Resultate die aus dem zweifach Schwefelmethyl gewonnene Säure für eine sauerstoffärmere Verbindung ansah und sie nach der Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_4$ zusammengesetzt hielt. Er nannte sie damals Sulfmethylschwefelsäure, bis er sich durch eine wiederholte Untersuchung von der Identität derselben mit der Methyldithionsäure überzeugte.

Die Methyldithionsäure bildet sich ferner aus der Chlorkohlen-unterschweifelsäure genannten Säure (der Trichlormethyldithionsäure, s. d. unten), welche man durch Einwirkung von Kalilauge auf schwefligsaures Kohlensuperchlorid (s. Chlorkohlenstoffe im Suppl.) erhält, durch Substitution des Chlors gegen Wasserstoff (Kolbe ³⁾). Wird nämlich durch eine wässrige Auflösung von trichlormethyldithionsaurem Kali ein mit zwei Elementen der Bunsen'schen Kette erzeugter galvanischer Strom geleitet, dessen Elektroden zwei amalgamirte Zinkplatten ausmachen, so ist anfangs durchaus keine Gasentwicklung bemerkbar, da aller zum negativen Pole gehende Wasserstoff unter Salzsäurebildung zur Ueberführung der Trichlormethyldithionsäure, zunächst in Dichlormethyldithionsäure, dann in Monochlormethyldithionsäure verbraucht wird. Erst nachdem ein Theil der Säure in Methyldithionsäure verwandelt ist, tritt freier Wasserstoff am negativen Pol auf, dessen Menge nach und nach zunimmt. Die völlige Umwandlung von 70 Gram. trichlormethyldithionsaurem Kali in methyldithionsaures Salz erfordert einen etwa 10 Stunden lang anhaltenden Strom von der Stärke, wie zwei, von Zeit zu Zeit erneute Bunsen'sche Elemente ihn zu geben vermögen (Stromstärke = circa 82), und gegen 80 Grm. vom positiven Pol sich auflösenden Zinks (der Rechnung nach sollten schon 57 Grm. Zink genügen). Die hierbei sich bildende grose Menge Chlorzink verursacht schon nach der ersten Stunde eine Abscheidung von Zink auf der Kathode, so dass die Operation unterbrochen und das aufgelöste Zink aus der verdünnten, zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch kohlensaures Kali ausgefällt werden muss. Die abfiltrirte, auf ihr anfängliches Volumen eingedampfte Salzlösung wird dann aufs Neue eine Stunde lang durch den Strom zersetzt, das Zinksalz darauf wiederum auf gleiche Weise entfernt, und dies so oft wiederholt, bis zuletzt das aufgelöste Chlorkalium zu sehr in der Flüssigkeit überhand nimmt. Um letzteres wenigstens zum grössten Theile zu entfernen, dampft man nach vorangegangener Fällung des Zinks mit kohlensaurem Kali die filtrirte Flüssigkeit nahe zur Trockne ein und extrahirt den Salzlückstand

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXV, S. 239. — ²⁾ Quaterly Journ. of the Chemical Soc. of London, Vol. III, p. 22. — ³⁾ Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 174 ff.

mit starkem Alkohol, welcher dann das meiste Chlorkalium ungelöst zurücklässt. Von der alkoholischen Flüssigkeit wird der größte Theil des Alkohols abdestillirt, die Mutterlauge mit Wasser verdünnt und zur Vertreibung des Alkohols in einer offenen Schale eine Zeitlang im Sieden erhalten. Die wässrige Lösung wird dann aufs Neue der Einwirkung des Stromes unterworfen, bis etwa 80 Grm. Zink von der Anode gelöst sind. Es ist nothwendig, in den letzten Stadien der Zersetzung die Flüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Kali alkalisch zu machen, weil in einer sauren Lösung die Trichlormethyldithionsäure nur in Monochlordithionsäure übergeführt wird.

Die zuletzt vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung, welche aufer methyldithionsäurem Kali nur noch Chlorkalium enthält, wird abermals zur Trockne verdampft, und der Rückstand wie zuvor mit kochendem Alkohol extrahirt. Nachdem man die heiß filtrirte Alkoholösung von dem Chlorkalium, welches sie beim Erkalten noch absetzt, abgossen hat, wird alles Kali durch vorsichtigen Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt, die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte saure Lösung durch Destillation vom größten Theile des Alkohols befreit, und der saure Rückstand nach Zusatz von Wasser mit Vorsicht soweit abgedampft, bis die Temperatur auf etwa 120—130° gestiegen und alle noch beigemengte Salzsäure ausgetrieben ist. Zur Entfernung der beigemengten Schwefelsäure neutralisirt man die Säurelösung nach Verdünnen mit Wasser durch kohlensaures Bleioxyd und fällt das in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Blei durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei durch Filtration getrennte und durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit enthält jetzt reine Methyldithionsäure. Sie lässt sich zur Syrupconsistenz abdampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Auf die eine oder andere Weise dargestellt, bildet die Methyldithionsäure im concentrirtesten Zustande ein stark saures, dickflüssiges, schwach gefärbtes, geruchloses Liquidum, welches bis nahe 130° erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, darüber hinaus aber sich bräunt. Die reine Säure krystallisirt nicht; nur wenn sie kalihaltig ist, schießen daraus nach dem Abdampfen Krystalle von saurem methyldithionsauren Kali an.

Chlorgas ist ohne Einwirkung darauf, wenn man beide den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Auch concentrirte Salpetersäure vermag sie nicht zu zerstören.

Die Salze der Methyldithionsäure sind sämmtlich in Wasser auflöslich und krystallisirbar. Durch Glühen werden sie zersetzt in Schwefelmetall, Kohle, Kohlenoxyd, Wasser und stinkende, schwefelhaltige gasförmige Producte. Die meisten der im Folgenden beschriebenen sind durch Neutralisation der Säure mit den kohlensauren Basen dargestellt. Verbindungen derselben mit den Oxyden der Aetherradiale lassen sich nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht erhalten.

Methyldithionsaures Ammoniak schießt beim langsamen Verdunsten der wässrigen Auflösung in langen schmalen Prismen an, die an der Luft zerfließen.

Methyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln ab, oder krystallisirt durch langsames

Verdampfen der ersteren in schönen durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche luftbeständig sind, aber bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Methyldithionsaures Bleioxyd, neutrales: $\text{PbO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der gesättigten wässerigen Lösung (am besten über Schwefelsäure) in grossen rhombischen Prismen, welche luftbeständig sind, schwach sauer reagiren und den süßen Geschmack der Bleisalze im hohen Grade besitzen. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser, und wird dabei weifs und undurchsichtig, ohne jedoch die Krystallform zu ändern. — Basisch methyldithionsaures Bleioxyd: $3\text{PbO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$, durch Kochen der Auflösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhalten, scheidet sich beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure als weisse, amorphe Salzmasse ab. Die Lösung desselben zieht aus der Luft Kohlensäure an und scheidet kohlen-saures Bleioxyd ab.

Methyldithionsaures Kali, neutrales: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$ (bei 100°), auf die S. 247 beschriebene Weise bereitet, krystallisirt aus der heifsen gesättigten Lösung in Alkohol in zarten seideglänzenden Fasern, welche meist so innig verwebt sind, dass dadurch die ganze Masse zu einer dicken Gallerte erstarrt. Es ist in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich und auch in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Vom Wasser wird es in grosser Menge aufgenommen. Die Lösung reagirt neutral. Das trockene Salz wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfliessen. — Saures methyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$, scheidet sich beim Abdampfen des mit Säure übersättigten neutralen Salzes im Vacuum über Schwefelsäure in grossen vierseitigen Prismen ab, welche stark sauer reagiren und an der Luft zerfliessen.

Methyldithionsaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + 5 \text{aq.}$, schieft beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in schönen Krystallen an.

Methyldithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{S}_2\text{O}_5$, bildet dünne durchsichtige Blättchen, welche trocken sich selbst im directen Sonnenlichte lange Zeit unverändert erhalten. Die wässrige Lösung desselben besitzt einen süßlichen, metallischen Geschmack, und verträgt Abdampfen durch Wärme ohne merkliche Zersetzung.

Methyldithionsaures Zinkoxyd entsteht durch Auflösen von Zink in Methyldithionsäure unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff und krystallisirt aus der Auflösung mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Die Krystalle reagiren sauer.

Substitutionsproducte der Methyldithionsäure.

Als solche lassen sich die drei chlorhaltigen Säuren betrachten, welche von Kolbe¹⁾ unter den Namen: Chlorelaylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure beschrieben sind, da sie zur Methyldithionsäure in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Chloracetylsäuren zur Essigsäure. Beide Körperreihen haben nämlich insofern eine Analogie, als sich aus den chlorhaltigen Säuren jeder Gruppe die chlorfreien Säuren: Methyldithionsäure und Acetylsäure, durch Einwirkung des im *Status nascens* befindlichen Wasserstoffs gewinnen lassen. Die Analogie würde voll-

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 157 ff.

kommen seyn, wenn es gelänge, die Methylthionsäure durch directe Behandlung mit Chlorgas auf ähnliche Weise zurück in jene chlorhaltige gepaarte Dithionsäure zu verwandeln ¹⁾, als dies bei der Acetylsäure möglich ist. Obgleich darauf bezügliche Versuche ein negatives Resultat gegeben haben, so erscheint es (schon wegen der Analogie mit der Acetylsäure und deren Abkömmlingen) viel angemessener, jene chlorhaltige gepaarte Dithionsäure als Substitutionsproducte der Methylthionsäure zu beschreiben, als umgekehrt letztere als Substitutionsproduct der Chlorkohlenunterschwefelsäure etc. hinzustellen. Eine Umänderung der Namen: Chlorelaylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure in Chlor-methylthionsäure, Dichlormethylthionsäure und Trichlormethylthionsäure möge hierdurch gerechtfertigt erscheinen.

Chlormethylthionsäure.

Syn.: Chlorelaylunterschwefelsäure.

Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2 \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$.

Diese Säure entsteht ganz auf ähnliche Weise aus der Trichlormethylthionsäure, wie die Methylthionsäure, nämlich durch Elektrolyse der wässrigen Lösung am Wasserstoffpol, wenn man Sorge trägt, dass dieselbe stets sauer (durch zugesetzte Schwefelsäure) bleibt. (Wie S. 247 angeführt, erstreckt sich die Substitution des Chlors durch Wasserstoff bei Gegenwart von freier Säure nicht auf das letzte Chloräquivalent der Chlormethylthionsäuren.) Sie entsteht ferner durch Behandlung der Dichlormethylthionsäure mit Zink, unter Bildung von Chlorzink, während gleichzeitig ein Theil der letzteren unter Wasserstoffentwicklung sich direct mit Zinkoxyd vereinigt. Zusatz von Schwefelsäure befördert die Umwandlung. Gleichwohl gelingt es schwierig, dieselbe auf diese Weise ohne Mitwirkung des galvanischen Stroms zu vollenden. Da die chlorreicheren Säuren beim Erhitzen der Kalisalze Chlorkohlenoxydgas oder Salzsäure ausgeben, beide Gase aber unter den flüchtigen Zersetzungsproducten des chlormethylthionsauren Kalis fehlen, so ist es leicht, durch Glühen einer zuvor neutralisirten Probe obiger Flüssigkeit zu erkennen, wann die Umwandlung in Chlormethylthionsäure vollendet ist.

Die Gewinnung der freien Säuren aus dem Kalisalze und die Trennung des letzteren von den beigemengten andern Salzen kommt mit der S. 247 beschriebenen Darstellung der Methylthionsäure überein. Sie bildet im durch Abdampfen concentrirten Zustande ein dickflüssiges, stark saures Liquidum, welches bei -16° eine syrupartige Consistenz erlangt, ohne zu erstarren, und bis 140° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

Die Salze der Chlormethylthionsäure sind wie die der Methylthionsäure in Wasser löslich und größtentheils leicht krystallisirbar. Die nachfolgenden sind durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen erhalten. Beim Glühen derselben entweichen schwef-

¹⁾ In dieser Absicht von Kolbe angestellte Versuche sind wahrscheinlich wohl nur deshalb erfolglos geblieben, weil die Einwirkung des Chlors nicht durch starkes Sonnenlicht hinlänglich unterstützt war. An dem Gelingen derselben unter günstigeren Verhältnissen dürfte kaum zu zweifeln seyn.

lige Säure nebst Wasser, und Chlormetall, durch Kohle stark geschwärzt, bleibt zurück.

Chlormethylthionsaures Ammoniak krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in langen, an der Luft zerfließlichen Prismen.

Chlormethylthionsaurer Baryt schieft in kleinen rhombischen Tafeln an. Er hat einen kühlend salzigen Geschmack, reagirt sauer.

Chlormethylthionsaures Bleioxyd: $\text{Pb O} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5 + \text{aq.}$, wird durch langsame Verdunstung seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure in feinen, seidglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, welche beim Trocknen über Schwefelsäure matt und undurchsichtig werden und ein verwittertes Ansehen erhalten. In diesem Zustande halten sie noch 1 Aeq. Krystallwasser zurück, welches sie erst bei 100° verlieren. Die wässerige Auflösung des Salzes reagirt sauer und hat einen süßen, hintennach zusammenziehenden Geschmack.

Ein lösliches basisches Bleisalz mit schwach alkalischer Reaction, welches an der Luft durch Abscheidung von kohlenurem Blei getrübt wird, erhält man leicht durch Kochen der neutralen Verbindung mit überschüssigem Bleioxyd.

Chlormethylthionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$ bei 100° , setzt sich aus der heiß gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab, wodurch die ganze Flüssigkeit zu einem gallertartigen Magma gesteht. Das trockene Salz wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfließen. In kaltem absoluten Alkohol ist es fast ganz unlöslich.

Chlormethylthionsaures Natron ist dem Kalisalz sehr ähnlich, an der Luft zerfließlich, krystallisirt aus kochendem Alkohol von 96° in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln.

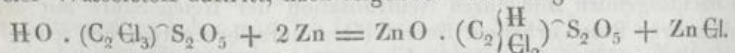
Chlormethylthionsaures Silberoxyd bildet beim Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Abschluss des Lichtes eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, woraus nur schwierig kleine, an der Luft zerfließliche Krystalle erhalten werden. Seine Auflösung reagirt stark sauer, hat einen süßlichen, widrigen, metallischen Geschmack; ist gegen Licht und Wärme äußerst empfindlich.

Bichlormethylthionsäure.

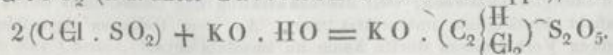
Syn.: Chlorformylunterschwefelsäure.

Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$.

Diese Säure entsteht durch Auflösen von Zink in Trichlormethylthionsäure, wobei gleichzeitig Chlorzink gebildet wird, ohne dass freier Wasserstoff auftritt, nach folgender Gleichung:



Sie bildet sich ferner durch Kochen von schwelligsaurem Kohlenchlorid: $\text{C Cl} \cdot \text{SO}_2$ (s. d. unter Chlorkohlenstoffe Suppl.), mit Aetzkali:



Das Kalisalz der Säure, welches man im ersten Falle durch Fällung des Zinkoxyds durch kohlen-saures Kali, im letzteren Falle nach Neutralisation des überschüssigen Aetzkalis mit Kohlensäure in Lösung erhält, ist dann stets noch mit kohlen-saurem Kali und Chlorkalium gemengt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und dann mit kochendem Alkohol extrahirt, woraus sich das bichlormethyldithionsaure Kali beim Erkalten ziemlich rein abscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann es leicht vollständig vom anfangs beigemengten Chlorkalium befreit werden. — Die Abscheidung der Säure aus jenem Salze gelingt leicht auf die S. 247 bei der Methyldithionsäure beschriebene Weise. Da sie in kochendem Aether löslich ist, so kann man sie durch Auskochen der concentrirten Säurelösung mit Aether leicht von etwa noch beigemengten Salzen befreien. Sie bildet nach dem Verdunsten des Aethers eine stark saure, aber noch gefärbte Flüssigkeit, welche durch Schwefelblei leicht entfärbt wird, dadurch, dass man mit Wasser verdünnt, Bleioxyd darin auflöst und nachher durch Schwefelwasserstoff fällt. Aus der abfiltrirten klaren Flüssigkeit krystallisirt sie im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen Prismen, welche an der Luft zerfließen, und daher schwierig von der Mutterlauge zu trennen sind. Die krystallisirte Säure schmilzt in der Wärme und verträgt eine Temperatur von 140°, ohne zersetzt zu werden; stärker erhitzt, stößt sie weiße Dämpfe aus und schwärzt sich von abgeschiedener Kohle. — Stark oxydirende Körper, wie kochende Salpetersäure, Salpetersalzsäure und Chromsäure, sind ohne Einwirkung darauf.

Die Salze der Bichlormethyldithionsäure besitzen mit denen der beiden obigen chlorärmeren Säuren große Aehnlichkeit, und sind wie jene sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Sie unterscheiden sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten beim Glühen, indem neben schwefeliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd die Salzsäure als constantes Zersetzungsproduct auftritt, während durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium hinterbleibt.

Bichlormethyldithionsaures Ammoniak krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der wässrigen Lösung in Zoll langen, farblosen durchsichtigen, luftbeständigen Prismen.

Bichlormethyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$
(über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet), ist wie im Wasser so in kochendem Alkohol löslich, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen. Kalter absoluter Alkohol nimmt beinahe nichts davon auf. Die Krystalle sind luftbeständig und ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden, eine Temperatur von 250°. Ihre wässrige Auflösung reagirt neutral und besitzt einen schwach salzigen Geschmack.

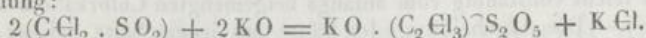
Bichlormethyldithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \text{O}_5$, kann nur bei vollständigem Abschluss des Lichtes durch Verdampfen seiner Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden. In fester Form verträgt es eine Temperatur von 150°, ohne verändert zu werden.

Trichlormethylthionsäure.

Syn.: Chlorkohlenunterschwefelsäure.

Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{S}_2\text{O}_5$.

Diese Säure entsteht in Verbindung mit Kali neben Chlorkalium durch Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids: $\text{C Cl}_2 \cdot \text{SO}_2$ (s. d. unter Chlorkohlenstoffe, Suppl.), mit Kali, nach folgender Gleichung:



Wässrige Kalilauge wird mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid bis zur vollständigen Neutralisation digerirt, dann das unzerlegte schwefligsaure Kohlensuperchlorid durch Destillation entfernt, und die farb- und geruchlose Flüssigkeit durch fortgesetztes Abdampfen concentrirt, bis sich eine Salzhaut auf der Oberfläche zu zeigen beginnt. Beim Erkalten krystallisirt das trichlormethylthionsaure Kali in dünnen durchsichtigen Tafeln. Es wird durch Auspressen von der an Chlorkalium reichen und zugleich auch etwas schwefelsaures Salz enthaltenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eine gleiche Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids bewirkt Barytwasser (s. u. trichlormethylthionsaurer Baryt).

Die Darstellung der freien Säure gelingt am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure wird durch Behandlung mit kohlen-saurem Bleioxyd entfernt und das aufgelöste Bleisalz dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Abdampfen der abfiltrirten sauren Flüssigkeit krystallisirt die Trichlormethylthionsäure in kleinen farblosen Prismen; nach dem völligen Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure bildet sie eine weiße undurchsichtige, an der Luft äußerst leicht zerfließliche, feste, geruchlose Masse von sehr stark saurem Geschmack. In diesem Zustande enthält sie außer dem basischen Wasseräquivalent noch 2 Aeq. Krystallwasser, und ist nach der Formel: $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{S}_2\text{O}_5 + 2 \text{aq.}$ zusammengesetzt. Sie schmilzt bei 130° in ihrem Krystallwasser und beginnt über 160° zu sieden, indem sie sich theilweise verflüchtigt, zum größten Theile aber in Salzsäure, schweflige Säure und Chlorkohlenoxydgas zerlegt. — Wie die übrigen Methylthionsäuren wird sie durch die meisten der stärkeren Oxydationsmittel, durch Kochen mit rauchender Salpetersäure, Königswasser oder Chromsäure nicht verändert. Nur durch den im Kreise des galvanischen Stroms am positiven Pol sich ausscheidenden Sauerstoff erleidet sie eine Oxydation und totale Zerstörung, indem Schwefelsäure, Kohlensäure und verschiedene Oxydationsstufen des Chlors nebst Chlorwasserstoffsäure neben einander auftreten.

Sie gehört zu den stärkeren Säuren und treibt alle flüchtigeren Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, aus ihren Verbindungen aus. Zink wird davon leicht und ohne Gasentwicklung gelöst, indem bichlormethylthionsaures Zinkoxyd gebildet wird (s. Bichlormethylthionsäure).

Die Salze der Trichlormethylthionsäure sind wie die der vorigen Säuren in Wasser, die meisten auch in Alkohol leicht löslich, und besitzen einen herben metallischen Geschmack. Beim Glühen zerfallen sie in schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd und schwefelsäurefreies Chlormetall. Da Chlorkohlenoxydgas unter den Zersetzungsproducten

der übrigen gechlorten Methyldithionsäuren fehlt, so lässt sich jene Säure durch obiges Verhalten ihrer Salze leicht entdecken und von diesen unterscheiden. Die folgenden Salze sind meist durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen dargestellt.

Trichlormethyldithionsaures Ammoniak schießt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung leicht in großen regelmäßigen Prismen an. Es ist luftbeständig, zerfällt in höherer Temperatur in Salmiak, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd.

Trichlormethyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim} \text{S}_2\text{O}_5$ + aq. (bei 100°). Man erhält dies Salz analog dem Kalisalz direct durch Kochen von schwefligsaurem Kohlsuperchlorid mit Barytwasser, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorbarium und ein wenig schwefelsaurem Baryt (letzterer von einer secundären Zersetzung herrührend). Die abfiltrirte, neutrale, vom überschüssigen schwefligsauren Kohlsuperchlorid befreite Salzlösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung schießt dann durch Verdampfen des Alkohols das Barytsalz in kleinen farblosen Krystallblättchen an. Durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man es in größeren Tafeln krystallisirt. Es verliert sein Krystallwasser erst bei ungefähr 150°, ohne dabei eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Trichlormethyldithionsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim} \text{S}_2\text{O}_5$ + 2 aq. (lufttrocken). Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung in breiten Tafeln von obiger Zusammensetzung, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und schon über 150° anfangen, sich zu zersetzen. Seine Auflösung hat einen süßen herben Geschmack und saure Reaction.

Ein lösliches basisches Salz entsteht durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd. Die Lösung zeigt eine schwach alkalische Reaction, wird an der Luft durch Absorption von Kohlensäure getrübt und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer amorphen Salzmasse ein.

Trichlormethyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim} \text{S}_2\text{O}_5$ + 2 aq. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits S. 252 beschrieben. Es bildet durchsichtige Tafeln von herbem, widerlichem Geschmack, verliert seine Krystallwasser schon an der Luft, indem es verwittert, und ist bei 100° getrocknet vollkommen wasserfrei.

Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, erst über 300° hinaus wird es auf die S. 252 angegebene Weise zersetzt.

Trichlormethyldithionsaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim} \text{S}_2\text{O}_5$ + 5 aq., bildet luftbeständige blaue Tafeln. Verliert bei 180° zwei Aeq. Krystallwasser. Die drei anderen Wasseräquivalente gehen erst bei einer Temperatur fort, wo das Salz selbst anfängt, zersetzt zu werden.

Trichlormethyldithionsaures Natron bildet dünne rhombische Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern; ist in Wasser viel leichter löslich, als das Kalisalz.

Trichlormethyldithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2\text{Cl}_3)^{\sim} \text{S}_2\text{O}_5$ + 2 aq., krystallisirt leicht in klaren farblosen Prismen durch Abdampfen der Lösung bei Abschluss von Licht im Vacuum über Schwefelsäure. Die Lösung reagirt sauer und hat einen süßlichen metallischen Geschmack. Durch Kochen oder am Lichte wird sie leicht geschwärzt. Die trockene Verbindung hält sich dagegen selbst im directen Sonnen-

lichte lange Zeit unverändert. Sie verliert bei 100° leicht ihr Krystallwasser.

Ueber die chemische Constitution der obigen vier Säuren ist von K o l b e anfänglich die Hypothese aufgestellt, dass sie sämmtlich Unterschwefelsäure enthalten, mit verschiedenen Paarlingen: C_2H_3 , C_2H_2Cl , C_2HCl_2 und C_2Cl_3 , verbunden. Seitdem man weiß, dass manche Elemente, wie As, Sb, N, C_2 , ähnlich wie mit Sauerstoff, Chlor u. a., auch mit Wasserstoff, Methyl, Aethyl etc. in Verbindung treten, und im letzteren Falle zusammengesetzte (sogen. gepaarte) Radicale bilden, deren chemische Affinitäten die ihrer näheren Bestandtheile bei weitem überreffen, und seitdem es ferner kaum noch einem Zweifel unterliegt, dass derartige zusammengesetzte Radicale in der Ameisensäure, Essigsäure und den übrigen der Reihe der fetten Säuren angehörenden Verbindungen vorhanden sind — nämlich C_2 mit H oder dessen Homologen gepaart —, gewinnt die Ansicht große Wahrscheinlichkeit, dass auch die jenen Säuren so nahe verwandte Methyldithionsäure (nebst ihren Substitutionsproducten) eine ähnliche Constitution besitze. Es erscheint daher richtiger, dieselbe als die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten gepaarten Radicals von der Formel: $(C_2H_3)_2S_2$ zu betrachten, in dessen Paarling dann der Wasserstoff successive durch gleich viele Chloräquivalente substituirt werden kann.

H. K.

Methylen. Gleichwie Dumas in den Aethylverbindungen einen Kohlenwasserstoff (C_4H_4) annimmt, welcher mit 1 At. Wasser das Aethyloxyd und mit 2 At. Wasser das Aethyloxydhydrat bildet, so betrachtet er auch die Methylverbindungen als bestehend aus einem Kohlenwasserstoff: C_2H_2 , welcher er Methylen ¹⁾ (von *μέθυ*, Wein, und von *ύλη*, Holz) nennt, und Wasser oder Wasserstoffsäuren. Demzufolge wäre das Methyloxyd: $C_2H_2 + HO$, das Methyloxydhydrat: $C_2H_2 + 2HO$, das Methylchlorür: $C_2H_2 + HCl$, und die Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren würden Verbindungen dieser Säuren mit Methylen und Wasser seyn. Das neutrale schwefelsaure Methyloxyd bestände also aus: $C_2H_2 + SO_3 \cdot HO$, das oxalsaure Methyloxyd aus: $C_2H_2 + C_2O_3 \cdot HO$ etc.

Die Abscheidung des Methylens ist aber bis jetzt nicht gelungen. Da das Elayl nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe Atomgewicht wie das hypothetische Methylen hat, so würde man beide für identisch halten können; doch muss dagegen angeführt werden, dass das Elayl noch nicht unter den Zersetzungsproducten der Methylverbindungen aufgefunden worden ist, und ebenso wenig lassen sich aus dem Elayl Verbindungen, welche der Methylreihe angehören, darstellen.

Am wahrscheinlichsten war es, dass das Methylen durch Erhitzen von Methylchlorür mit Kalikalk erhalten werden könne, da das Aethylchlorür unter denselben Umständen in Chlorkalium, Wasser und Elayl zerfällt. Dumas und Stass ²⁾ leiteten deshalb das Methylchlorürgas über ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk, wobei aber nicht die beabsichtigte Zersetzung erfolgte; es traten nämlich außer Chlorkalium nur die Zersetzungsproducte des Methyloxyds auf, und Dumas gesteht

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 4 u. 50.

²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 166.

deshalb selbst zu, dass das erhaltene Resultat nicht für die Existenz des Methylen in den Methylverbindungen spreche. *Str.*

Methylen, Verbindungen, s. Methyl, Methyl-
oxyd, Methyloxydhydrat ff.

Methylenäther syn. mit Methyloxyd.

Methylenbihydrat syn. mit Methyloxydhydrat.

Methylenhydrat syn. mit Methyloxyd.

Methylfluorür, Fluorwasserstoffsäures Methylen,
Hydrofluorate de Méthylène; von Dumas und Peligot¹⁾ dargestellt.

Formel: $(C_2H_3)F$.

Man erhält diese Verbindung durch Destillation eines Gemisches von Fluorkalium mit schwefelsaurem Methyloxyd und Auffangen des gasförmigen Products über Wasser.

Es ist farblos, hat einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch, greift das Glas nicht an, und brennt unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure mit bläulicher Flamme. 100 Thle. Wasser lösen 166 Thle. Methylfluorürgas auf. Das specif. Gew. beträgt, nach Dumas und Peligot, 1,186. *Str.*

Methylharnstoff s. Methylamin.

Methyliak syn. mit Methylamin.

Methyljodür, Jodwasserstoffsäures Methylen, *Hydrojodate de Méthylène*.

Formel: $(C_2H_3)I$.

Es wird, nach Dumas und Peligot²⁾, erhalten, wenn man in eine Lösung von 8 Thln. Jod in 12—15 Thln. Holzgeist 1 Thl. Phosphor in kleinen Stücken einträgt und das Gemisch bei gelinder Wärme der Destillation unterwirft. Nach Pierre³⁾ sollen auf 48 Thle. Jod 90 Thle. Holzgeist und 5 Thle. Phosphor angewandt werden. Die ersten Stückchen Phosphor bewirken eine mit Erhitzung und Jodwasserstoffsäurebildung begleitete Reaction; zeigt sich bei fernerm Zusatz kein Aufwallen der Flüssigkeit mehr, so kann der noch übrige Phosphor zugefügt und die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden.

Nach beendigter Destillation befindet sich in der Retorte ein farblos-rückstand, bestehend aus phosphoriger Säure, Methyloxydphosphorsäure und überschüssig angewandtem Phosphor; das Destillat besteht aus Holzgeist und Methyljodür, welches mit Wasser ausgefällt und zur Entfernung von anhängender Jodwasserstoffsäure zuerst mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser von 0° gewaschen wird. Um es von Feuchtigkeit zu befreien, wird es einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und rectificirt.

Das Methyljodür ist ein neutrales, farbloses, mit Wasser nicht

¹⁾ Institut No. 101. 1835. *Annal. der Pharm.*, Bd. XV, S. 59.

²⁾ *Annal. de Chim. et de Phys.*, [2] T. LVIII, p. 29. — *Annal. der Pharm.*, Bd. XV, S. 20. — ³⁾ *Annal. der Chemie u. Pharm.*, Bd. LVI, S. 147.

mischbares Liquidum, welches bei $-35^{\circ},43$ nicht erstarrt. Es hat einen stechenden ätherischen Geruch, siedet unter $0,750$ M. Druck bei $43^{\circ},8$ und hat $2,199$ specif. Gew. Das specif. Gew. in Gasform beträgt $4,883$. Es lässt sich schwierig anzünden und verbrennt unter Entwicklung violetter Joddämpfe. Wasser von 0° löst das Methyljodür in unbedeutender Menge, in Holzgeist, Weingeist und Aether ist es dagegen leicht löslich.

Durch Chlorwasserstoff wird das Methyljodür nicht angegriffen. Leitet man aber an einem wenig erleuchteten Orte in Methyljodür, welches mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, einen langsamen Strom von Chlorgas, so entwickelt sich, nach Pierre¹⁾, unter Abscheidung von Jod reines Methylchlorürgas.

Durch Erhitzen von Methyljodür mit metallischem Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bis auf etwa 150° C. entstehen Methylgas und Jodzink ($C_2H_3I + Zn = ZnI + C_2H_3$), unter gleichzeitiger Bildung einer weissen krystallinischen Substanz, die, nach Frankland²⁾, eine Verbindung des Methyls mit Zink ist (vergl. d. Art. Methyl).

Phosphor auf gleiche Weise mit Methyljodür erhitzt, veranlasst ebenfalls eine Zersetzung. Es entwickelt sich aber dabei kein Gas, und Frankland ist der Ansicht, dass die entstehenden Producte ähnlich denen sind, welche P. Thénard durch Zersetzung des Methylchlorürs mit Phosphorcalcium erhielt. Str.

Methylkohlen säure s. Methyloxydkohlen säure.

Methylmercaptan syn. mit Methylsulphydrat s. d.

Methylol syn. mit Methylwasserstoff und Grubengas s. d.

Methyloxaminsäure s. Methylamin.

Methyloxyd, Methyläther, Methylenhydrat, *Monohydrate de méthylène*. Von Dumas und Peligot³⁾ entdeckt und analysirt.

Formel: $(C_2H_3)O$.

Es wird erhalten durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und Auffangen des entweichenden Gases über Quecksilber. Der Inhalt der Retorte färbt sich anfangs dunkel, und wird zuletzt schwarz, unter Entwicklung von schwelliger Säure und Kohlensäure. Diese Säuren nebst etwas Holzgeist und schwefelsaurem Methyloxyd sind beständige Begleiter des Methyloxyds, von welchen es am besten dadurch befreit wird, dass man das Gas zuerst durch eine geringe Menge kalten Wassers streichen lässt, und es darauf zur vollständigen Entfernung der schwelligigen Säure und Kohlensäure 24 Stunden lang mit festem Aetzkali zusammenbringt.

¹⁾ Journ. de Pharm. [3] T. XIII, S. 156. — ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXI, S. 213.

³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 19. — Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 12.

Das Gas ist farblos, hat einen angenehmen aromatischen Geruch, brennt mit bläulicher Flamme, und wird bei -16° nicht flüchtig. Das specif. Gew. beträgt 1,617; es hat demnach nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe specif. Gew. in Gasform wie das Aethyloxyhydrat. Wasser löst bei einer Temperatur von $+18^{\circ}$ ungefähr sein 37faches Volumen davon auf, und bekommt dadurch einen ätherischen Geruch und einen pfefferartigen Geschmack. In Holzgeist und Weingeist ist es viel löslicher als in Wasser; ebenfalls löst Schwefelsäure eine große Menge davon auf, giebt es aber beim Vermischen mit Wasser größtentheils wieder ab.

Da das Methyloxyd in den zusammengesetzten Aetherarten den elektropositiven Bestandtheil ausmacht, also offenbar ein basischer Körper ist, dem auf obige Weise bereitetes Methyloxyd aber die basischen Eigenschaften in so weit fehlen, als es sich nicht mit Säuren vereinigt, wenn es mit den Hydraten derselben in Berührung kommt, so ist Berzelius der Ansicht, dass das beschriebene Methyloxyd nur eine isomerische Modification des in den zusammengesetzten Aetherarten enthaltenen sey. Dieser Ansicht steht aber nicht nur entgegen, dass sich, nach Regnault¹⁾, trockenes Methyloxyd mit wasserfreier Schwefelsäure direct zu neutralem schwefelsauren Methyloxyd vereinigt, und es also nicht unwahrscheinlich ist, dass auch mit anderen wasserfreien Säuren Verbindungen hervorgebracht werden können; sondern es lassen sich auch noch andere Gründe dagegen aufführen, dieselben, welche schon beim Aethyloxyd (Suppl. S. 79) hervorgehoben sind, auf welche also hier verwiesen werden kann.

Zersetzungen des Methyloxyds. Wird Methyloxyd über ein schwach erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk geleitet, so entwickelt sich, nach Versuchen von Dumas und Stass²⁾, Wasserstoff und das Kali verbindet sich zunächst mit Ameisensäure, die aber unter Wasserstoffentwicklung eine noch weitere Zersetzung in Kohlensäure erleidet ($C_2H_3O + KO + 2HO = KO \cdot C_2HO_3 + 4H$ und $KO \cdot C_2HO_3 + KO \cdot HO = 2(KO \cdot CO_2) + 2H$).

Chlorgas wirkt so heftig auf Methyloxyd ein, dass leicht Entzündung und Explosion erfolgen können. Diese Gefahr ist aber nur im Anfange der Operation vorhanden; wenn eine gewisse Menge Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, so findet eine ruhigere Einwirkung statt, und Regnault³⁾ ist es auf folgende Weise gelungen, chlorhaltige Substitutionsproducte des Methyloxyds hervorzubringen. Er liefs beide Gase in vollkommen getrocknetem Zustande in einem großen Ballon, welcher mit einer Röhre zum Abfließen der condensirten Producte versehen war, zusammentreten, entfernte aber die Mündungen der Leitungsröhren so weit von einander, dass die Gase nicht in unmittelbare Berührung kommen konnten, sondern sich vorher mit viel Luft mengen mussten. Es dauert in diesem Falle oft eine Stunde, ehe eine Reaction bemerkbar wird, ist diese aber eingetreten, so müssen die Verhältnisse der Gase mit der größten Sorgfalt regulirt werden, weil sonst eine Explosion unvermeidlich ist. Lässt man die Gase in dem Verhältniss zu-

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XXVII, S. 11. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys.,

[2] T. LXXIII, p. 157. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 166. —

³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXI, p. 396. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XXXIV, S. 29.

sammentreten, dass sie sich ziemlich genau zersetzen, so sammelt sich bald, unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung, ein leicht bewegliches Liquidum an, welches durch Destillation gereinigt werden kann.

Diese Verbindung (*ether methylique monochlorurée*) fand Regnault nach der Formel C_2H_2ClO zusammengesetzt; sie lässt sich als Methyloxyd betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist. Der Geruch ist erstickend, ähnlich dem der Chlorkohlensäure, und reizt die Augen zu Thränen. Sie siedet bei 105° und hat bei $20^\circ C.$ 1,315 spec. Gew. Wie das Methyloxyd zeigt diese Verbindung eine Verdichtung zu 2 Vol., nach einer Mittelzahl von zwei Versuchen beträgt die Dampfdichte 3,909.

Wird der *ether methylique monochlorurée* an einem ganz hellen Orte noch weiter mit Chlorgas behandelt, so wird auch ein zweites Wasserstoffäquivalent eliminirt und durch Chlor ersetzt. Das Product nennt Regnault *ether methylique bichlorurée* $= C_2HCl_2O$. Berzelius dagegen verdreifacht die Formel, und betrachtet es als eine Verbindung von Ameisensäure und Chloroform $= C_2HO_3 + 2C_2HCl_3$ (Formyl-Aci-Bichlorid). Diese Verbindung hat grosse Aehnlichkeit mit der vorhergehenden, auch der Geruch ist kaum davon verschieden. Sie hat bei $20^\circ C.$ 1,606 specif. Gew., siedet bei etwa 130° und das specif. Gew. des Gases beträgt 6,376. Bei zu Grundelegung der Regnault'schen Formel sind also die Elemente in dieser Verbindung auf gleiche Weise verdichtet, wie im *ether methylique monochlorurée*.

Bei der Behandlung des *ether methylique bichlorurée* mit Chlor im Sonnenlicht wird auch das letzte Wasserstoffäquivalent gegen Chlor ausgewechselt, es entsteht dadurch der *ether methylique perchlorurée* $= C_2Cl_3O$ (nach Berzelius Kohlen-Aci-Trichlorid $= CO_2 + 3CCl_2$), welches ein außerordentlich stark und erstickend riechendes Liquidum bildet, bei ungefähr 100° siedet und dessen specif. Gew. 1,594 beträgt. Es zeigt nicht mehr dieselbe Condensation wie das Methyloxyd und die vorhergehenden chlorhaltigen Aether, wodurch sich auch der niedere Siedepunkt erklärt; nach Regnault's Formel hat eine Verdichtung zu 4 Vol. stattgefunden, wonach die berechnete Dampfdichte 4,360 beträgt. Gefunden wurde sie $= 4,670$, welche Abweichung wahrscheinlich von einer geringen Beimengung des vorigen Aethers herrührt. Str.

Methyloxyd: carbaminsaures-, (Kohlenacichlorid-kohlensaures) und oxychlorkohlensaures- s. Methyloxydhydrat, Verwandlung desselben durch Chlorkohlenoxyd. — Zweifach traubensaures- s. Methyloxydtraubensäure. — Zweifach weinsaures- s. Methyloxydweinsäure. — Die neutralen Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren s. unter den betreffenden Säuren.

Methyloxydhydrat — Holzgeist, Holzalkohol, Methylenbihydrat, Pyro-Holzäther, *Hydrate d'oxyde de méthyle*, *Bihydrate de méthylène*, *Esprit pyro-xilique*, — ein dem Aethyloxydhydrat in jeder Beziehung ähnlicher Körper, bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist, nach Dumas und Peligot, zu etwa 1 Proc. im rohen Holzessig enthalten. Das durch fractionirte Destillation des Holzessigs gewonnene Product wird als roher Holzgeist in den Handel gebracht, häufiger aber wird eine

vorläufige Reinigung durch Rectification über Kalkhydrat vorgenommen, und dadurch der gereinigte Holzgeist des Handels erhalten (vergl. d. Art. Holzgeist, Bd. III, S. 904). Nach Peligot¹⁾ bildet sich das Methyloxyhydrat in reichlichster Menge, wenn Stoffe, die hauptsächlich aus Holzfaser bestehen, mit einer gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmählig bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt werden. Fertigt gebildet wird es in der Natur eben so wenig angetroffen wie der Weingeist; man kennt aber eine natürlich vorkommende Verbindung des Methyloxyds mit Salicylsäure, das Gaultheriaöl (s. d.), aus welchem es durch Destillation mit Kalilauge erhalten werden kann.

Formel, nach Dumas und Peligot: $C_2H_3O_2 = C_2H_3O.HO$.

Das Methyloxyhydrat unterscheidet sich demnach vom Aethyl-oxyhydrat durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff.

Es giebt wenige organische Verbindungen, die hinsichtlich ihrer Natur so verschieden beurtheilt worden sind, als der Holzgeist. Schon im Jahre 1812 wurde er von Philipps Taylor²⁾ im Holzzessig beobachtet, aber erst 10 Jahre später als ein eigenthümlicher Körper beschrieben. Colin³⁾ hielt ihn für Essigäther, Döbereiner⁴⁾ für Weingeist und erst durch die darauf folgenden Untersuchungen von Macaire und Marcet d. J.⁵⁾, Gmelin⁶⁾ und Liebig⁷⁾ wurde die eigenthümliche Natur desselben außer Zweifel gestellt.

Eine vollkommene Reinigung war diesen Chemikern jedoch nicht gelungen. Aus Macaire's und Marcet's Angaben und Analysen muss man schliessen, dass sie ein Gemenge von Holzgeist und essigsaurem Methyloxyd untersucht haben. Liebig's Reinigungsmethode bestand darin, dass er in sog. gereinigtem Holzgeist des Handels Chlorcalcium auflöste, das sich abscheidende brenzliche Oel abhob und den Rückstand im Wasserbade einer Destillation unterwarf, worauf das Destillat wiederholt über Chlorcalcium rectificirt wurde. Bei späteren Untersuchungen hat es sich aber herausgestellt, dass auf diese Weise immer ein Gemenge von Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und Methol, dem bisweilen auch Aceton beigemischt ist, erhalten wird, und Liebig's Analysen stimmten deshalb noch nicht mit der wirklichen Zusammensetzung des Holzgeistes überein.

Reichenbach⁸⁾, welcher darauf einige Versuche mit diesem Körper anstellte, erklärte ihn für ein Gemisch von Essigäther, dem er den Namen Mesit beilegte, und von Weingeist, der sich durch Gährung der im Holze enthaltenen zuckerartigen Stoffe erzeugt habe.

Erst durch die ausgezeichnete Untersuchung von Dumas und Peligot⁹⁾ wurde die wahre Natur des Holzgeistes erkannt und wir verdanken diesen Chemikern nicht nur die genaue Ausmittelung seiner Zusammensetzung, sondern auch ein sorgfältiges Studium seiner Verbindungen und Zersetzungen. Es stellte sich dadurch die vollkommenste Analogie zwischen dem Weingeist und dem Holzgeist heraus, so dass

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXX, p. 218. — ²⁾ Phil. Mag., [4] Vol. LX, p. 315. — ³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. XII, p. 206. — ⁴⁾ Schweigg. Journ., Bd. XXXII, S. 487. — ⁵⁾ Schweigg. Journ., Bd. XL, S. 348. — ⁶⁾ Desssen Handb. d. theoret. Chemie, 3. Ausg., Bd. II, S. 344. — ⁷⁾ Annal. der Physik, Bd. XXVII, S. 613. — ⁸⁾ Schweigg. Journ., Bd. LXIX, S. 175 u. 241. — ⁹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 5. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 1.

alles, was für einen dieser Körper als richtig erkannt ist, auch bei dem anderen Anwendung finden muss.

Die große Verschiedenheit der von so ausgezeichneten Chemikern, wie von Liebig einerseits und von Dumas und Peligot andererseits, erhaltenen analytischen Resultate veranlasste Kane¹⁾ und Gmelin²⁾, den Holzgeist des Handels einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Beiden gelang die Abscheidung des Methyloxyhydrats, und Kane erhielt außerdem einen ölförmigen Kohlenwasserstoff (Methol), in welchem er aber einen Sauerstoffgehalt annahm, weil derselbe etwas von dem zum Trocknen angewandten Chlorcalcium aufgelöst hatte, und die Analysen also einen scheinbaren Verlust gaben. Er wies ferner nach, dass der Holzgeist mit Chlorcalcium eine Verbindung bilde, die zur Zersetzung einer weit höheren Temperatur als die des kochenden Wassers bedürfe, und dass bei der Destillation eines nicht vollständig mit Chlorcalcium gesättigten gewöhnlichen Holzgeistes im Wasserbade zuerst ein Gemenge von Holzgeist mit diesem Oele übergehe. Hiernach war es unzweifelhaft, dass Liebig keinen reinen Holzgeist untersucht hatte; dessenungeachtet scheint aber Kane den Liebig'schen Holzgeist nicht als ein Gemenge zu betrachten, denn er stellte für denselben eine neue Formel auf und nannte ihn Formosal.

Gmelin, welcher zu seinen Versuchen von demselben Holzgeist anwandte, welcher zu Liebig's Untersuchung gedient hatte, erhielt nach dem von Liebig eingeschlagenen Reinigungsverfahren eine Flüssigkeit, die mit Liebig's Holzgeist in der Zusammensetzung ziemlich nahe übereinkam; als er aber den Rückstand, der bei der Siedhitze des Wassers nichts mehr abgab, über freiem Feuer erhitzte, erhielt er ein Destillat, welches größtentheils aus Methyloxyhydrat bestand. Die bei der Siedhitze des Wasserbades übergegangene Flüssigkeit zeigte bei wiederholten Rectificationen über Chlorcalcium eine fortwährende Zunahme an Kohlenstoff und eine Abnahme an Wasserstoff, was daher rührte, dass demselben durch das Chlorcalcium bei jeder Rectification ein Theil des Holzgeistes entzogen und also im Destillate die Menge des Methols vergrößert wurde. Gmelin bezeichnet dieses Gemenge von Methol, essigsäurem Methyloxyd und Holzgeist mit dem Namen Lignon.

Kurz darauf wählten zwei junge Chemiker, Weidmann und Schweizer³⁾, den Holzgeist zum Gegenstand ihrer ersten Untersuchung und es kann bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nicht auffallen, dass dieselbe mit zu wenig Umsicht ausgeführt wurde, als dass ein irgend brauchbares Resultat daraus hervorgehen konnte. Sie arbeiteten hauptsächlich mit dem Theile des gewöhnlichen Holzgeistes, der nach dem Vermischen desselben mit Chlorcalcium im Wasserbade übergeht und nannten dieses Gemenge Xylit. Sie gestanden zwar ein, dass es keinen Weg gebe, denselben unter allen Umständen rein zu erhalten, sie liessen dies vielmehr lediglich vom Zufall abhängen, und ihre Analysen zeigen Schwankungen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von 1 — 1½ Proc. Dessenungeachtet stellten sie eine Formel für den Xylit auf, und betrachteten ihn als unteracetyligsaures Methyloxyd ($C_2H_3O \cdot C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}$).

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie, Bd. VII, S. 96, und Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 164. — ²⁾ Annal. d. Pharm., Bd. XXV, S. 47. — ³⁾ Annal. d. Physik, Bd. XLIII, S. 593, Bd. XLIX, S. 135 u. 293, Bd. L, S. 265.

Liebig's Holzgeist, Formosal, Lignon und Xylit sind demnach sämmtlich Namen für Gemenge von Holzgeist, essigsäurem Methyloxyd und Methol, denen sich mitunter noch ein vierter und fünfter Körper, namentlich Aceton zugesellen mag, und die Differenzen in den Analysen rühren allein von der relativen Menge dieser Bestandtheile her.

Der rohe Holzgeist enthält aufser den genannten Bestandtheilen Wasser, Essigsäure, essigsäures Ammoniak und empyreumatische Oele, bisweilen auch Aldehyd, und das Verhältniss zwischen diesen Bestandtheilen scheint, je nach der Temperatur, bei welcher das Holz verkohlt wurde, in hohem Grade zu variiren.

Zur Darstellung des reinen Methyloxydhydrats unterwirft man den rohen Holzgeist, nach Dumas und Peligot, einer zweimaligen Destillation mit gebranntem Kalk aus dem Wasserbade, stellt das stark ammoniakalische Product einige Tage bei Seite, wodurch sich ein bräunlichrothes Pulver, ein Zersetzungsproduct der empyreumatischen Oele, abscheidet, fügt darauf Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und unterwirft die von der abgesetzten theerartigen Materie getrennte Flüssigkeit einer Destillation aus dem Wasserbade. Der Holzgeist zeigt die Eigenthümlichkeit, sowohl für sich, wie auch bei Gegenwart von Kalk, mit heftigem Stossen zu kochen, was man am besten dadurch beseitigt, dass man etwas Quecksilber in den Kolben schüttet. Auch ein hineingelegter Platindraht verhindert das stofsweise Aufkochen. Das Destillat wird darauf wiederholt über gebranntem Kalk (im Wasserbade) rectificirt, bis durch Wasser keine Trübung mehr entsteht. Durch Destillation mit eingesenktem Thermometer, wobei man nur den Theil auffängt, welcher bei $66,5^{\circ}$ übergeht, wird endlich der Holzgeist vollkommen rein erhalten.

Bei dieser Reinigung werden Essigsäure und ein Theil der empyreumatischen Oele schon bei der ersten Behandlung mit Kalk gebunden und das essigsäure Ammoniak zersetzt. Ebenfalls findet eine allmähliche Zersetzung des essigsäuren Methyloxyds in Methyloxydhydrat und Essigsäure, welche letzter sich mit dem Kalk verbindet, statt, und das Methol bleibt theils wegen seines höheren Siedepunkts zurück, theils wird es durch den Kalk in einen harzähnlichen Körper verwandelt.

Kane benutzt zur Reinigung des Holzgeistes das Verhalten des Methyloxyds gegen Chlorcalcium, mit welchem es, wie schon angeführt, eine Verbindung eingeht, die bei 100° nicht zersetzt wird. Er löst in gereinigtem Holzgeist des Handels Chlorcalcium bis fast zur Sättigung auf, entfernt durch Destillation im Wasserbade einen Theil der fremden Beimengungen, und unterwirft den Rückstand, nachdem ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt ist, einer neuen Destillation aus dem Wasserbade. Der übergehende Holzgeist wird darauf durch zweimalige Rectification über gebranntem Kalk entwässert. Nach Weidmann und Schweizer gelingt diese Reinigung übrigens nur dann, wenn grosse Mengen von Holzgeist angewandt werden, und man nur den zuerst übergehenden Theil des Holzgeistes auffängt. Später geht mit dem Holzgeist eine so beträchtliche Menge von Methol über, dass es sich in ölförmigen Tropfen abscheidet.

Der Grund, dass das Methol sowohl zu Anfange wie zu Ende der Destillation übergeht, ist leicht einzusehen. Der Siedpunkt des Methols liegt bei etwa 175° und es verflüchtigt sich deshalb bei der Siedhitze

des Wassers nur unbedeutend. Nimmt aber bei dieser Temperatur ein zweiter Körper Dampfform an, so mischt es sich demselben bei und destillirt, vereinigt mit diesem, über. Das Methol verhält sich in dieser Beziehung ganz wie andere ätherische Oele. So lange der Holzgeist nicht vollständig mit Chlorcalcium gesättigt ist, verflüchtigt sich mit dem Ueberschuss desselben das Methol, später geht nichts mehr über; wird aber die Verbindung des Methyloxydhydrats mit Chlorcalcium durch Wasser zersetzt, so folgt es von Neuem den Holzgeistdämpfen.

Es geht hieraus hervor, dass die von Dumas und Peligot vorgeschlagene Reinigungsmethode der letzteren vorzuziehen ist. Da aber die Zersetzung des essigsäuren Methyloxyds und des Methols weit rascher durch kaustisches Kali als durch Kalk erfolgt, so darf man erwarten, dass die Anwendung des ersteren mit gewissen Vortheilen verbunden seyn wird. In der Wärme würde allerdings das Kali auch zersetzend auf den Holzgeist einwirken, lässt man aber beide Körper einige Zeit ohne Anwendung von Wärme und bei Abschluss der Luft in Berührung, und hebt vor der Destillation die alkalische Reaction durch Zusatz von Schwefelsäure auf, so wird die Reinigung gewiss in kürzerer Zeit und auch mit weniger Verlust geschehen können.

Das reine Methyloxydhydrat ist ein sehr leichtflüssiges, wasserhelles Liquidum von eigenthümlichem aromatischem, gleichzeitig dem Alkohol und Essigäther ähnlichem Geruch. Es lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen, ebenfalls mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es darf die Farbe der Reactionspapiere nicht verändern, sich nicht an der Luft braun färben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen dunkeln Niederschlag erzeugen und beim Verdunsten in der Hand keinen terpentinähnlichen Geruch (Methol) hinterlassen. Sein specif. Gew. beträgt nach Dumas und Peligot 0,798 bei 20° C., nach Deville 0,807 bei 9°; es siedet unter 0,761 M. Druck bei 66,5°; das specif. Gew. des Gases beträgt 1,12. Es brennt mit blassblauer Flamme und zeigt gegen kaustische Alkalien, gegen Salze, Harze etc. ein ähnliches Lösungsvermögen wie der Weingeist. Auch Phosphor wird vom Holzgeist in geringer Menge gelöst.

Die Auflösung von Kali oder Natron in Holzgeist verhält sich, nach Dumas und Peligot, ganz so wie eine Auflösung dieser Basen in Weingeist; sie bräunt sich, wenn sie einige Zeit mit der Luft in Berührung bleibt, und wird beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Weidmann und Schweizer behaupten dagegen, dass der Holzgeist selbst durch eine wässrige Kalilösung in der Kälte und ohne Luftzutritt rasch zersetzt werde, wobei ein gelblichweißer flockiger Niederschlag und nach einiger Zeit auch ein ölförmiger Körper entstehen soll. Eine gleiche Zersetzung glaubten diese Chemiker auch bei der Einwirkung von Kali auf die Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren zu beobachten, und nannten den dabei entstehenden Körper Paramethylen, der aber offenbar nichts anderes war, als ein theilweise zersetztes Methol. Es unterliegt deshalb keinem Zweifel, dass diese Beobachtungen an einem unreinen Holzgeist gemacht worden sind.

Kalium wird von wasserfreiem Holzgeist in reichlicher Menge unter Wasserstoffentwicklung aufgenommen, und sucht man eine zu starke Erhitzung durch langsames Eintragen und Abkühlung zu vermeiden, so erhält man eine farblose Lösung, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist, nach Weidmann und Schweizer,

eine Verbindung von Methyloxyd-Kali mit Methyloxydhydrat; doch muss bemerkt werden, dass nach dem Trocknen desselben im luftleeren Raume 2 Proc. Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ Proc. Wasserstoff weniger erhalten wurden, als der Formel $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ entspricht. In höherer Temperatur soll diese Verbindung in Holzgeist und Methyloxyd-Kali, an der Luft unter Wasserstoffaufnahme in Kalihydrat und Holzgeist zerfallen.

Uebergießt man fein gepulverte wasserfreie Baryterde mit wasserfreiem Holzgeist, so löst sie sich unter starker Wärmeentwicklung darin auf, und aus der filtrirten Lösung schießt beim Verdampfen im luftleeren Raume eine Verbindung in seideglänzenden Nadeln an, die nach Dumas und Peligot's Analyse, der Formel $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die Krystalle bräunen sich rasch an der Luft. Beim Erhitzen geht zuerst ein dem Holzgeist ähnliches Liquidum über, wobei die Krystalle ihr Ansehen nicht verändern; beim stärkeren Erhitzen tritt Schmelzung ein, es entweicht ein ölförmiges Product, und zuletzt bleibt kohlsaurer Baryt zurück, der durch etwas Kohle geschwärzt ist.

Die schon erwähnte Verbindung des Holzgeistes mit Chlorealcium kann krystallisirt erhalten werden, wenn man die heisse gesättigte Lösung erkalten lässt. Es bilden sich dann lange glänzende sechsseitige Tafeln, die, nach Kane, aus 1 Aeq. Chlorealcium und 2 Aeq. Methyloxydhydrat bestehen. An der Luft nehmen die Krystalle rasch Feuchtigkeit auf, zerfließen, und zerfallen in Chlorealcium und Holzgeist. Auch mit Zinnchlorid und Eisenchlorid bildet der Holzgeist krystallinische Verbindungen.

In Bezug auf die neutralen Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren muss auf die entsprechenden Säuren verwiesen werden.

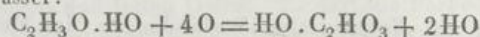
Deville hat das specif. Gew. verschiedener Gemenge von Holzgeist und Wasser ausgemittelt und folgende Tabelle für eine Temperatur von 9° C. entworfen:

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
0,8070	100	0,9429	40
0,8371	90	0,9576	30
0,8619	80	0,9709	20
0,8873	70	0,9751	10
0,9072	60	0,9857	5
0,9232	50		

Eine andere Tabelle ist von Ure mitgetheilt worden, die aber von der vorhergehenden etwas abweicht. Er stellte seine Versuche bei $15^{\circ},5$ an, und fand bei dieser Temperatur das specif. Gew. des Methyloxydhydrats = 0,8136. Wahrscheinlich war es nicht vollständig entwässert:

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
0,8136	100,00	0,8822	77,00	0,9242	58,82
0,8216	98,11	0,8842	75,76	0,9266	57,73
0,8236	96,11	0,8876	74,63	0,9296	56,18
0,8320	94,34	0,8918	73,53	0,9344	53,70
0,8384	92,22	0,8930	72,46	0,9386	51,54
0,8418	90,90	0,8950	71,43	0,9414	50,00
0,8470	88,30	0,8984	70,42	0,9448	47,62
0,8514	87,72	0,9008	69,44	0,9484	46,00
0,8564	86,20	0,9032	68,50	0,9518	43,48
0,8596	84,75	0,9060	67,57	0,9540	41,66
0,8642	83,33	0,9070	66,66	0,9564	40,00
0,8674	82,00	0,9116	65,00	0,9584	38,46
0,8712	80,64	0,9154	63,30	0,9600	37,11
0,8742	79,36	0,9184	61,73	0,9620	35,71
0,8784	78,13	0,9218	60,24		

Verwandlungen des Methyloxydhydrats: 1) durch den Sauerstoff der Atmosphäre. Reiner Holzgeist verändert sich nicht an der Luft. Kommt aber der mit Luft gemengte Dampf desselben mit fein zertheiltem Platin in Berührung, so tritt eine rasche Oxydation ein, die sich bis zum Glühen des Platins steigern kann, wenn man dasselbe mit Holzgeist befeuchtet. Der Holzgeist verwandelt sich dabei unter Sauerstoffaufnahme und Abgabe von Wasserstoff in Ameisensäure und Wasser:



Methyloxydhydrat Ameisensäure

Das Methyloxydhydrat wird demnach auf gleiche Weise oxydirt wie das Aethyloxydhydrat und das Amyloxydhydrat.

2. Durch Sauerstoff im Entstehungsmoment. Wird ein Gemenge von Holzgeist, Braunstein und mäsig verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so findet man in dem Destillate Methylal (s. d.), Ameisensäure und Aldehyd. Die Gegenwart des letzteren wurde sowohl von Kane¹⁾, wie auch von Weidmann und Schweizer²⁾ beobachtet, aber nicht durch Analysen nachgewiesen. Es ist deshalb möglich, dass der hierbei entstehende Aldehyd nicht der gewöhnliche, sondern der Aldehyd der Ameisensäure = $\text{C}_2\text{HO} \cdot \text{HO}$ ist.

3. Durch Säuren und Salzbilder: a) durch Schwefelsäure. Beim Vermischen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Methyloxydschwefelsäure = $\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3$, die beim Erhitzen in Schwefelsäure und in Methyloxyd oder schwefelsaures Methyloxyd zerfällt. Durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure entstehen gleichzeitig kohlenähnliche Producte, Kohlenwasserstoffe und schweflige Säure.

b) Durch Salpetersäure. Mäsig verdünnte Salpetersäure wirkt nur unbedeutend auf Holzgeist ein; wird aber Holzgeist mit concentrirter Salpetersäure der Destillation unterworfen, so entsteht eine lebhaftere Reaction und man erhält unter Entwicklung rother Dämpfe Ameisensäure und manchmal auch salpetersaures Methyloxyd³⁾.

¹⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 176. — ²⁾ Annal. der Physik, Bd. LIX, S. 159. — ³⁾ Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 10.

Behandelt man den Holzgeist mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd in ähnlicher Weise wie den Alkohol zur Darstellung von Knallsilber oder Knallquecksilber, so wird kein Knallpräparat erhalten. Die dabei entstehenden Niederschläge sind, nach Dumas¹⁾, die oxalsauren Salze von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd.

c) Durch Chlor. Leitet man bei zerstreutem Licht einen Strom von trockenem Chlorgas in Holzgeist, so findet eine rasche Absorption statt; die Flüssigkeit erhitzt sich, nimmt vorübergehend eine rosenrothe Farbe an und es entweichen Salzsäure und Methylchlorür, denen sich später auch Kohlensäure beimengt. Hat die Einwirkung einige Zeit gedauert, so bildet sich auf dem Boden des Gefäßes eine ölartige Schicht, aus der sich nach mehrstündiger Ruhe eine in Nadeln krystallisierende Verbindung abscheidet, die aber, wenn die Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht oder unter Erhitzung fortdauert, vollständig wieder verschwindet.

Das Endproduct ist ein schweres ölförmiges Liquidum, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit aufnimmt und in eine feste Masse übergeht. Nach J. Bouis²⁾ wird die Zusammensetzung dieser ölartigen Verbindung durch die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ ausgedrückt, sie würde demnach die Zusammensetzung des dreifach gechlorten Acetons haben. Kane³⁾, welcher diesen Körper ebenfalls untersuchte, erhielt bei seinen Analysen etwas weniger Wasserstoff, und stellte deshalb die Formel $C_6H_2Cl_3O_2$ dafür auf. Eine dritte Formel = $C_{12}H_8Cl_5O_3$ wurde endlich noch von Weidmann und Schweizer⁴⁾ aufgestellt. Sie nannten das erhaltene Product Holzgeistchloral (Methylchloral), doch braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Formel sehr unwahrscheinlich, und dass der Name für einen Körper von der angegebenen Zusammensetzung nicht passend ist. Nach Kane wird diese Verbindung durch Kali in einen ölartigen, dem Chloroform ähnlichen Körper und in eine Säure, welche Ameisensäure zu seyn scheint, zerlegt. Ist aber Bouis' Formel richtig, so ist es wahrscheinlich, dass ein Zerfallen in Chloroform und Essigsäure ($C_6H_3Cl_3O_2 + KO.HO = KO.C_4H_3O_3 + C_2HCl_3$) stattfindet.

Bouis hat auch die oben erwähnte, in Nadeln krystallisierende Verbindung untersucht. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die Krystalle schmelzen bei 50°, fangen bei 75° an zu sieden, und die Dämpfe verdichten sich zu langen weissen Nadeln. Während des Siedens tritt Zersetzung ein. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = C_6H_4Cl_2O_2 + 2C_2H_3O$, man kann demnach die Krystalle als eine Verbindung von zweifach gechlortem Aceton mit 2 At. Methyloxyd betrachten. Kali und Ammoniak wirken kaum darauf ein, Chlor verwandelt sie in directem Sonnenlicht in eine ölartige, erstickend riechende Flüssigkeit, die auf der Haut schmerzhaft Blasen hervorbringt und deren Dampf die Augen heftig reizt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_2Cl_4O_2$ ausgedrückt.

Wird dieser ölartige Körper der Luft ausgesetzt, so nimmt er rasch Feuchtigkeit auf und verwandelt sich in farblose perlmutterglänzende Krystalle = $C_6H_2Cl_4O_2 + 8aq.$, die nicht mehr den heftigen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 59. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys.

[3] T. XXI, p. III. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIV, S. 316. —

⁴⁾ Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 171. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXIII, S. 11.

Geruch der wasserfreien Verbindung besitzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Sie schmelzen bei etwa 35° und fangen bei etwa 90° an zu sieden, wobei Zersetzung eintritt. Beim gelinden Erwärmen oder im luftleeren Raume verlieren die Krystalle 3 At. Wasser und werden undurchsichtig; durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt und gehen wieder in die ölartige Verbindung ($C_6H_2Cl_4O_2$) über.

Bouis' Formeln sind sämmtlich aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Analysen abgeleitet; es bleibt aber zweifelhaft, ob die analysirten Verbindungen wirklich aus Holzgeist oder aus beigemengtem Aceton entstanden sind. Das letztere scheint durch die große Aehnlichkeit der Formeln angedeutet zu werden. Da durch Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Weingeist, Chloral ($C_4HCl_3O_2$), als Endproduct erhalten wird, so darf man erwarten, dass unter gleichen Umständen aus dem Holzgeist die Verbindung C_2HClO_2 (Methylchloral) entstehe, was also noch durch weitere Versuche festzustellen ist.

4. Durch Chloride. Zinnchlorid, Eisenchlorid und Antimonsuperchlorid verwandeln, nach Kuhlmann¹⁾, den wasserfreien Holzgeist beim Erhitzen in Methylchlorür. Wirken diese Chloride in geringerer Menge darauf ein, so entsteht auch Methyloxyd und eine bei 60° siedende ätherische Flüssigkeit. Gegen Ende der Destillation bildet sich ein ölartiger Kohlenwasserstoff und es bleibt ein zusammenklebender kohligter Rückstand. — Chlorsilicium trübt sich beim Vermischen mit Holzgeist, beim Erhitzen der Mischung entsteht eine schwarze Masse und ein sehr übelriechendes Destillationsproduct. — Beim Vermischen von Holzgeist und Chlorschwefelsäure (SO_2Cl) bildet sich nach Regnault²⁾ unter Wärmentwicklung viel Salzsäure und Methyloxydschwefelsäure.

Bringt man Chlorkohlenoxyd (Phosgen) mit Holzgeist in Berührung, so entsteht, nach Dumas und Peligot³⁾, unter bedeutender Temperaturerhöhung und Salzsäureentwicklung oxychlorkohlensaures Methyloxyd (oxychlorkohlensaures Methylen, *Chlorcarbonate de Méthylène*, Dum.; kohlenacichlorid-kohlensaures Methyloxyd, Berz.) = $C_2H_3O \cdot C_2ClO_3$, welches sich auf Zusatz von Wasser in Gestalt schwerer Tropfen abscheidet ($C_2H_3O \cdot HO + C_2Cl_2O_2 = C_2H_3O \cdot C_2ClO_3 + HCl$). Am einfachsten lässt sich diese Verbindung wohl als chlorameisensaures Methyloxyd betrachten. Es ist farblos, sehr leicht flüchtig, hat einen durchdringenden Geruch, siedet bei niedriger Temperatur und brennt mit grüner Flamme. Uebergießt man es mit Ammoniak, so bildet sich Salmiak und carbaminsaures Methyloxyd (Urethylan, Dum.) = $C_2H_3O \cdot CO_2 + NH_2CO$, welches in sehr leicht zerfließlichen Nadeln krystallisirt.

5. Durch Chlorkalk. Bei der Destillation von Chlorkalk mit Holzgeist entsteht Chloroform.

6. Durch Fluorbor und Fluorsilicium. Das erstere verwandelt, nach Kuhlmann⁵⁾, den Holzgeist bei 150° in Methyloxyd;

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 208. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXIX, p. 170. Berzelius' Jahresber. 1840, S. 193. — ³⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XV, S. 39 u. 47. — ⁴⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 213.

das letztere wird nur in geringer Menge absorbiert und veranlasst bei 100° die Bildung eines ölartigen Kohlenwasserstoffs.

7. Durch Erhitzen mit Kali. Wird reiner Holzgeist in einer Retorte mit einem Gemenge von Kalk- und Kalihydrat gelinde erhitzt, so entwickelt sich, nach Dumas und Stass¹⁾, viel Wasserstoff, dem eine geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemischt ist, und im Rückstande findet man Ameisensäure ($C_2H_3O.HO + HO = C_2HO_3 + 4H$). Wendet man statt des obigen Gemenges reines Kalihydrat an, so besteht das entweichende Gas fast nur aus Wasserstoff, und statt der Ameisensäure findet man Oxalsäure mit dem Kali verbunden: ($C_2HO_3 + KO = KO.C_2O_3 + H$).

Str.

Methyloxyd-Kali s. Methyloxydhydrat, S. 263.

Methyloxydkohlensäure, Methylkohlensäure, ist im basenfreien Zustande nicht bekannt. Leitet man in eine Auflösung von kaustischem Baryt in wasserfreiem Holzgeist einen Strom von trockener Kohlensäure, so fällt das Barytsalz dieser Säure als weißes perlmutterglänzendes Pulver nieder, dessen Zusammensetzung Dumas und Peligot²⁾ der Formel $BaO.CO_2 + C_2H_3O.CO_2$ entsprechend fanden.

Der methyloxydkohlensaure Baryt kann mit Holzgeist oder Alkohol, ohne Zersetzung zu erleiden, gewaschen werden; in Wasser löst er sich mit Leichtigkeit, doch ist diese Lösung wenig beständig, indem schon in der Kälte sehr bald Kohlensäure zu entweichen anfängt und kohlen-saurer Baryt niederfällt. Bei Siedhitze geht diese Zersetzung augenblicklich vor sich. Wird der methyloxydkohlensaure Baryt erhitzt, so entweichen brennbare Gase, Kohlensäure, eine geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit und als Rückstand erhält man kohlen-sauren Baryt.

Str.

Methyloxydphosphorsäure soll, nach Dumas, entstehen, wenn man zur Darstellung von Methylbromür oder Methyljodür, Jod oder Brom mit Holzgeist und Phosphor in Berührung bringt. Sie wurde nicht näher untersucht.

Str.

Methyloxydschwefelsäure — Schwefelmethylsäure, Schwefelmethylensäure, saures schwefelsaures Methylen, zweifach schwefelsaures Methyloxyd, *Bisulfate de méthylène*, *Acide sulfométhylque*, — von Dumas und Peligot³⁾ entdeckt.

Formel: $HO.SO_3 + C_2H_3O.SO_3$.

Sie bildet sich beim Vermischen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure, und schießt beim freiwilligen Verdunsten der Mischung bisweilen in Krystallen an. Am leichtesten wird sie rein erhalten, wenn man die Lösung des Barytsalzes genau mit verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXXIII, p. 113. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 137. — ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 283. — ³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 54. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 40.

ausfällt, und die filtrirte Lösung im luftleeren Raume verdunsten lässt; sie schießt dann aus dem syrupartigen Rückstand in weissen nadel-förmigen Krystallen an.

Die krystallisirte Säure ist so leicht veränderlich, dass ihre Zer-
setzung schon im luftleeren Raume unter Entwicklung von schwelliger
Säure beginnt. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Al-
kohol, und die Lösungen reagieren stark sauer. Str.

Methyloxydschwefelsäure Salze. Die Methyloxyd-
schwefelsäure bildet mit allen mineralischen Basen auflösliche Salze.
Die Verbindungen mit Baryt und Bleioxyd lassen sich leicht durch Sät-
tigen eines Gemisches von Holzgeist und Schwefelsäure mit kohlen-
saurem Baryt oder kohlen- saurem Bleioxyd und Abdampfen der Lösung darstel-
len; die übrigen Salze erhält man am besten durch Zersetzung der
Barytverbindung mit den schwefelsauren Salzen der entsprechenden
Basen.

Die Salze der Methyloxydschwefelsäure kann man als Verbindun-
gen von schwefelsauren Salzen mit neutralem schwefelsaurem Methy-
loxyd betrachten, und es geht eine Spaltung in dieser Weise vor sich,
wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden. Einige ihrer
Salze entwickeln hierbei gleichzeitig brennbare Gase und schwellige
Säure, dagegen geben die methyloxydschwefelsauren Alkalien fast ganz
reines schwefelsaures Methyloxyd (s. schwefelsaure Salze).

Methyloxydschwefelsäure Baryterde: $BaO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3 + 2aq.$, wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile
Holzgeist und concentrirte Schwefelsäure vermischt, nach dem Erkalten
mit Wasser verdünnt und mit kohlen- saurem Baryt sättigt. Das Filtrat
wird zuerst im Wasserbade abgedampft und dann über Schwefelsäure
oder Aetzkalk einer freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf das
Salz in farblosen vierseitigen Tafeln anschießt. Im luftleeren Raume
verliert es 2 At. = 9,9 Proc. Wasser.

Als Dumas¹⁾ wasserfreie Schwefelsäure mit Holzgeist zusammen-
brachte, und die entstandene Säure auf die angegebene Weise mit Baryt
verband, erhielt er ein Salz in langen abgestumpften, rhomboidalen?
Prismen, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen im luftleeren
Raume nicht von der des gewöhnlichen Salzes verschieden war. Wegen
der abweichenden Form nennt Dumas diese Verbindung isomeri-
schen methylen- schwefelsauren Baryt (isomethionsaurer Baryt,
Berzelius). Die verschiedene Form der Salze scheint jedoch nicht
von einer Verschiedenheit der darin enthaltenen Säure herzurühren,
wenigstens beobachtete Kane, dass auch das Bleisalz unter den ge-
wöhnlichen Umständen in zweierlei Formen anschießen kann, die, wie
es scheint, nur von einem verschiedenen Wassergehalt herrühren.

Methyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3$, wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Barytsalz und
schießt entweder in vierseitigen Tafeln oder in langen rechtwinkligen,
leichtzerfließlichen Prismen an. Das prismatische Salz enthält 1 At. Was-
ser, das in Tafeln krystallisirende scheint, gleich wie das Barytsalz, 2 At.
Wasser zu enthalten.

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXI, p. 195. Journ. f. prakt. Chemie,
Bd. VIII, S. 61.

Methyloxydschwefelsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3$
 + aq., erhält man, nach Kane, durch doppelte Zersetzung von schwefel-
 saurem Kali und methyloxydschwefelsaurem Baryt, und Concentriren
 der filtrirten Lösung. Es schieft in rhomboëdrischen, leicht zerfließ-
 lichen Tafeln an und verliert sein Krystallwasser schon beim Trocknen
 über Schwefelsäure. Nach Frankland und Kolbe erhält man dieses
 Salz, wenn man 1 Aeq. Holzgeist mit 2 Aeq. Schwefelsäure ver-
 mischt, die saure verdünnte Lösung mit kohlensaurem Kalk neu-
 tralisirt, und aus der Lösung die Kalkerde mit kohlensaurem Kali ab-
 scheidet. Enthält die Lösung einen kleinen Ueberschuss von kohlen-
 saurem Kali, so kann sie bei einer der Siedhitze nahen Temperatur zur
 Krystallisation abgedampft werden.

Methyloxydschwefelsaure Kalkerde: $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3$
 bildet eine, in Octaëdern krystallisirende, leicht zerfließliche Ver-
 bindung.

Str.

Methyloxydsulfokohlensäure — Methylschwefel-
 kohlenensäure, Methylxanthonsäure, Holzanthonsäure,
 Holzanthogensäure, *Acide sulfocarbo-methylique* — ist bis jetzt
 nur in Verbindung mit Basen bekannt; es unterliegt aber keinem Zwei-
 fel, dass sie auf dieselbe Weise wie die Aethersulfokohlensäure aus dem
 Kalisalz abgeschieden werden kann.

Ihre Formel würde sein: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS}_2 + \text{HO} \cdot \text{CS}_2$.

Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Säure sind die An-
 sichten der Chemiker auf gleiche Weise getheilt, wie über die Zusam-
 mensetzung der Aethersulfokohlensäure, und es kann deshalb auf das,
 was über die letztere (Suppl. S. 56) gesagt worden ist, hier verwiesen
 werden.

Eine Stütze erhält die aufgestellte Formel aber noch dadurch, dass
 es Wöhler gelungen ist, Verbindungen von einem organischen Oxyd
 mit Schwefelwasserstoff, die Hydrochinonsulphhydrate, hervorzubringen
 (vergl. Bd. III, S. 949), deren Verhalten gegen Wasser, Alkohol und
 Bleisalz nicht wohl eine andere Interpretation zulässt, als dass in den-
 selben der ganze Schwefel als Schwefelwasserstoff enthalten ist. — Es
 kann demnach nicht auffallen, dass der Schwefelkohlenstoff ebenfalls
 mit organischen Oxyden Verbindungen eingeht, und somit wäre der
 Haupteinwand, welchen Berzelius gegen die obige Formel erhoben
 hat, beseitigt.

Von den Salzen der Methyloxydsulfokohlensäure sind nur zwei, das
 Bleisalz und das Kalisalz, untersucht worden, aber nur von dem letzteren
 wurden die Darstellung und die Eigenschaften angegeben. Die Zusam-
 mensetzung des Bleisalzes wird, nach Dumas, durch die Formel:
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS}_2 + \text{PbO} \cdot \text{CS}_2$ ausgedrückt.

Methyloxydsulfokohlensaures Kali: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CS}_2 + \text{KO} \cdot \text{CS}_2$,
 erhielten Dumas und Peligot¹⁾, indem sie eine Auflösung von
 Kalihydrat in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff vermischten. Die Ver-
 bindung bildet ein in seidartigen Fasern krystallisirendes Salz.

Das methyloxydsulfokohlensaure Kali wird durch Jod unter Bildung
 von Jodkalium leicht zersetzt; aber die Producte sind verschieden, je

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXIV, p. 4. Annal. der Pharm.
 Bd. XXXV, S. 288.

270 Methyloxydtraubensäure. — Methyloxydweinsäure.

nachdem man das Jod mit einer Auflösung jenes Salzes in Wasser oder in Holzgeist zusammenbringt. Im ersteren Falle bildet sich, nach Desains, die Verbindung $C_2H_3O \cdot C_2S_4O$, im zweiten Falle unter gleichzeitigem Freiwerden von Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff-Methyloxyd (s. d. Bd. IV, S. 537). Str.

Methyloxydtraubensäure — Methylen-traubensäure, zweifach traubensaures Methyloxyd. — Von Guérin-Varry¹⁾ dargestellt.

Formel der krystallisirten Säure: $HO \cdot C_4H_2O_5 + C_2H_3O \cdot C_4H_2O_5 + aq.$

Sie wird auf gleiche Weise wie die Methyloxydweinsäure aus Traubensäure und Holzgeist erhalten, und krystallisirt in geraden rechtwinkligen Prismen, die auf den Längskanten abgestumpft sind und in Rhomboidal-Prismen übergehen. Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser mehr als die Methyloxydweinsäure. Gegen Lösungsmittel, gegen Zink und Eisen, und beim Erhitzen verhalten sich beide Säuren ganz ähnlich; die wässerige Lösung der Methyloxydtraubensäure wird aber weniger leicht beim Kochen zersetzt, als die Methyloxydweinsäure, und ebenfalls zeigen sich Verschiedenheiten im Verhalten gegen Strontian- und Kalkwasser, so wie gegen Natron und essigsaures Bleioxyd. Str.

Methyloxydtraubensaure Salze. Nur das Baryt- und Kalksalz ist untersucht worden. Mit Strontian- und Kalkwasser giebt die Methyloxydtraubensäure Niederschläge, die sich in einem Ueberschuss der Säure nicht auflösen. Der letztere Niederschlag besteht aus nadelförmigen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirten Prismen. Kaustisches und kohlen-saures Natron lassen sich mit der Säure in jedem Verhältniss ohne Trübung vermischen. Gegen Kali und ebenfalls gegen Barytwasser und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich ganz so wie die Methyloxydweinsäure. Der mit neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd entstehende Niederschlag ist amorph.

Methyloxydtraubensaure Baryterde: $BaO \cdot C_4H_2O_5 + C_2H_3O \cdot C_4H_2O_5 + 4aq.$, wird erhalten wie das methyloxydweinsäure Salz. Sie krystallisirt in Prismen, deren einer Seitenwinkel 119° beträgt, und deren Längsflächen gegen die Basis mit Winkeln von 87° und 113° geneigt sind. An der Luft verliert die Verbindung 3 At. Krystallwasser, während das vierte Atom erst im trockenen luftleeren Raume entweicht. Das Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Holzgeist und beim Erhitzen ist nicht verschieden von dem des methyloxydweinsäuren Baryts.

Methyloxydtraubensaures Kali: $KO \cdot C_4H_2O_5 + C_2H_3O \cdot C_4H_2O_5 + aq.$, wird dargestellt wie das methyloxydweinsäure Salz und verhält sich gegen Wasser, Holzgeist und Alkohol diesem ganz ähnlich. Es krystallisirt in geraden, gut ausgebildeten Prismen, welche ihr Krystallwasser im luftleeren Raume verlieren. Str.

Methyloxydweinsäure — Methylenweinsäure, Weinmethylen-säure, zweifach weinsaures oder zweifach

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., T. LXII, p. 55. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. IX, S. 381.

tartrylsaures Methyloxyd. — In Verbindung mit Baryt wurde sie zuerst von Dumas und Peligot¹⁾ erhalten; Guérin Varry²⁾ stellte sie im basenfreien Zustande dar.

Formel der krystallisirten Säure: $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$.

Man erhält sie am besten, indem man Weinsäure in einem gleichen Gewicht siedendem Holzgeist auflöst, und die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft. Sollte der Rückstand noch freie Weinsäure enthalten, was leicht durch sein Verhalten gegen Kali erkannt wird, so wird der übergegangene Holzgeist in die Retorte zurückgeschüttet und die Erhitzung im Wasserbade fortgesetzt. Um überschüssigen Holzgeist vollständig zu entfernen, löst man den Rückstand noch einmal in seinem halben Gewicht Wasser, und überlässt die zur Syrupsdicke abgedampfte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei die Methyloxydweinsäure in farblosen Prismen mit geraden Endflächen anschießt.

Im krystallisirten Zustande zieht sie kaum Feuchtigkeit aus der Luft an, in kaltem Wasser ist sie sehr leicht löslich, und in jedem Verhältniss in siedendem. Ebenfalls wird sie von Holzgeist und Weingeist, aber wenig von Aether gelöst. Zink und Eisen löst sie unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Wird die wässrige Lösung der reinen Säure gekocht, so zerfällt sie in Holzgeist und Weinsäure. In höherer Temperatur schmilzt sie, und giebt dann Wasser, Holzgeist, essigsäures Methyloxyd und eine sehr schwere, nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

Str.

Methyloxydweinsäure Salze sind noch wenig untersucht worden. Mit Baryt-, Kalk- und Strontianwasser giebt die Methyloxydweinsäure Niederschläge, die sich in einem geringen Ueberschuss der Säure auflösen. In den schwefelsauren Salzen der Alkalien erzeugt sie keine Fällung; wird aber eine Kalilösung mit etwas überschüssiger Säure versetzt, so entsteht ein weißer milchiger (nicht körnig - krystallinischer) Niederschlag. Aetznatron giebt unter denselben Umständen einen körnigen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag. Beim Vermischen von essigsäurem Bleioxyd mit Methyloxydweinsäure scheidet sich eine flockige Verbindung ab, die durch einem Ueberschuss der Säure krystallinisch wird. Mit salpetersäurem Silberoxyd entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich nicht in überschüssiger Säure, aber etwas in Wasser auflöst.

Methyloxydweinsäure Baryterde: $\text{BaO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, wurde von Dumas und Peligot als gallertförmiger Niederschlag, der bald zu einem weißen Pulver zusammensank, erhalten, als sie Lösungen von Baryt und von Weinsäure in Holzgeist mit einander vermischten. Nach Guérin-Varry schießt diese Verbindung in großen glänzenden Prismen an, wenn Barytwasser mit etwas überschüssiger Methyloxydweinsäure vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Wird die Lösung im Wasserbade eingedampft, so erhält man gewöhnlich nur eine syrupförmige Masse. In wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95 Proc. ist der methyloxyd-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXI, p. 198. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 62. — ²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXII, p. 55. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. IX, S. 376.

weinsaure Baryt unlöslich, in Wasser löst er sich dagegen leicht auf, und die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Holzgeist. Wird das krystallisirte Salz auf etwa 150—160° erhitzt, so geht eine syrupartige Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch über, die aus Wasser, Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und einer krystallisirbaren Substanz besteht, die beim Verdunsten daraus anschießt.

Methyloxydweinsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$, entsteht durch Neutralisation von Methyloxydweinsäure mit Kali; in fester Form erhält man es aber, nach Guérin-Varry, am sichersten durch doppelte Zersetzung von methyloxydweinsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali, wobei ein geringer Ueberschuss des letzteren Salzes zweckmäßig ist. Die filtrirte Lösung wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit schwachem Alkohol ausgezogen, der das Salz beim freiwilligen Verdunsten in weissen rechteckigen Prismen absetzt. Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und Alkohol von 95°. Beim Sieden der wässerigen Lösung bildet sich zweifach weinsaures Kali und Holzgeist. Str.

Methyloxyd-sulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-Methyloxyd. s. d. unter Kohlensulfidsalze.

Methylphosphor s. Methyl.

Methylrhodanür s. Methylsulfocyanür.

Methylschwefelwasserstoffsäure. s. Methylsulfhydrat.

Methylsulfhydrat — Methylmercaptan, Methylenmercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, Methylschwefelwasserstoffsäure. — Von Dumas und Peligot¹⁾ entdeckt, von Gregory²⁾ näher beschrieben.

Formel: $\text{C}_2\text{H}_3\text{S} \cdot \text{HS}$.

Dumas und Peligot erhielten diese Verbindung durch Zusammenbringen von Kaliumsulfhydrat mit neutralem schwefelsaurem Methyloxyd ($\text{KS} \cdot \text{HS} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3 = \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{S} \cdot \text{HS}$). Nach Gregory destillirt man gleiche Theile einer concentrirten Auflösung von methyloxydschwefelsaurem Kalk und Kaliumsulfhydrat, beide von etwa 1,25 specif. Gew., im Wasserbade, schüttelt das übergehende Methylsulfhydrat zur Entfernung des anhängenden Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Kalilauge, und entwässert die abgehobene Verbindung durch Rectification über Chlorcalcium.

Es ist leichter als Wasser, siedet bei 20°, erzeugt wie das Aethylsulfhydrat mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag und bildet mit Quecksilberoxyd eine weisse Verbindung, Schwefelmethylschwefelquecksilber, welche aus der heiss gesättigten weingeistigen Lösung in weissen glänzenden, bei 100° nicht schmelzbaren Blättern anschießt. Str.

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 37. Annal. d. Pharm., Bd. XV, S. 26. — ²⁾ Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 239.

Methylsulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-
Methyl, s. d. unter Kohlensulfidsalze.

Methylsulfocyanür — Schwefelcyanmethyl, Methylrhodanür. — Von Cahours¹⁾ entdeckt und analysirt.

Formel: $C_2H_3 \cdot C_2NS_2$.

Es wird erhalten, wenn gleiche Theile Kaliumsulfocyanür und methyloxydschwefelsaures Kali in concentrirten Lösungen vermischt und destillirt werden. Da das Gemisch, ähnlich wie der Holzgeist, unter heftigem Stossen siedet, so muss die Destillation in einer hohen Retorte, die mindestens die zehnfache Menge Flüssigkeit fassen kann, vorgenommen werden. Es geht mit den Wasserdämpfen als gelbes schweres ölartiges Liquidum über, welches über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt wird.

Das reine Methylsulfocyanür ist farblos, riecht betäubend lauchähnlich, löst sich wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es siedet zwischen 132° und 133° , hat bei $+16^{\circ}$ 1,115 specif. Gew.; die Dampfdichte beträgt nach Versuchen 2,549 — 2,570.

Von Kali wird es in der Kälte kaum angegriffen; mit einer weingeistigen Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen in Methylbisulfuret, Ammoniak, kohlenensaures Kali und Cyankalium.

Mit Ammoniak verwandelt es sich rasch in einen braunen huminartigen Körper und in eine geringe Menge einer weissen krystallinischen Substanz.

Wird es mit einer Auflösung von Kaliumbisulfuret in Alkohol zusammengebracht, so entsteht Kaliumsulfocyanür und Methylbisulfuret ($C_2H_3 \cdot C_2NS_2 + KS_2 = K \cdot C_2NS_2 + C_2H_3S_2$).

Chlorgas wirkt bei Tageslicht langsam darauf ein, nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Chlorcyan ab.

Salpetersäure von mittlerer Stärke zersetzt das Methylsulfocyan nicht, es löst sich beim Erwärmen darin auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Wird dagegen eine stärkere Salpetersäure angewandt, so entsteht, nach Muspratt²⁾, Methyldithionsäure (s. d.).

Str.

Methylsulfurete. Das Methyl bildet mit Schwefel drei Verbindungen, Methylsulfuret, Methylbisulfuret und Methyltrisulfuret, sämmtlich ölartige Flüssigkeiten, die sich durch einen höchst widerwärtigen Knoblauchgeruch auszeichnen. Das

Methylsulfuret (Methylsulfür, Schwefelmethyl), wurde zuerst von Regnault³⁾ dargestellt. Formel: C_2H_3S .

Es wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von einfach Schwefelkalium in Holzgeist Methylchlorür bis zur Sättigung einleitet, dann die Retorte, unter fortwährendem Zuleiten des Gases, gelinde erwärmt, und die Vorlage mit Eis oder Schnee abkühlt. Das Destillat ist eine Auflösung von Methylsulfuret in Holzgeist, aus welcher es durch Zu-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII, p. 261. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 95. — ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXV, S. 251. —

³⁾ Annal. de Chim. et de Phys., T. LXXI, p. 353. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIV, S. 26 u. 36.

satz von Wasser abgeschieden wird. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium wird es rein erhalten.

Es bildet eine farblose, sehr bewegliche, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. bei $+21^{\circ}$ C.; es siedet bei 41° und das specif. Gew. des Gases beträgt nach Versuchen 2,115.

Das Methylsulfuret kann sich mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff vereinigen; es entstehen dadurch das Methylsulfhydrat ($C_2H_3S.HS$) und das Methylsulfcarbonat ($C_2H_3S.CS_2$), zu deren Bildung es jedoch nöthig zu seyn scheint, dass die Bestandtheile im Entstehungsmoment mit einander in Berührung kommen.

Leitet man einen Strom von trockenem Chlorgas in gut abgekühltes Methylsulfuret, so bildet sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäßes eine gelbe öartige Flüssigkeit, die immer mehr zunimmt, bis endlich das farblose Methylsulfuret gänzlich verschwunden ist. In dieser Verbindung scheint 1 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt zu seyn; sie ist wenig stabil und kann nicht ohne Veränderung destillirt werden. Chlorgas wirkt im zerstreuten Licht noch lebhaft darauf ein, und es entsteht ein intermediäres, nicht näher untersuchtes Product, welches durch weitere Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht in die Verbindung C_2Cl_3S , (*Sulfure de methyle perchloruré*), übergeführt wird. Dieser öartige Körper ist unverändert destillirbar, hat aber einen so unerträglich stinkenden Geruch, dass Regnault sich nicht zu einer genaueren Untersuchung entschließen konnte.

Methylbisulfuret (zweifach Schwefelmethyl) wurde von Cahours¹⁾ entdeckt. Formel: $C_2H_3S_2$.

Man erhält es durch Destillation der vermischten concentrirten Lösungen von zweifach Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kalk. Das öartige Destillat wird von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet, und für sich destillirt, wobei nur der Theil aufgefangen wird, welcher zwischen 116° — 118° übergeht.

Es bildet ein klares, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von unerträglichem Lauchgeruch, siedet zwischen 116° — 118° , hat 1,046 specif. Gew. bei $+18^{\circ}$; das specif. Gew. des Gases beträgt 3,287. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure. Starke Kalilauge wirkt nicht zersetzend darauf ein, auch von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgenommen, erleidet aber beim Erwärmen eine Zersetzung.

Durch Einwirkung von Chlor bildet sich zuerst eine ambrafarbene Masse, die in rhombischen, stark glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten werden kann; durch mehr Chlor werden diese Krystalle zersetzt, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die später rubinroth wird, und als Endproduct erhält man Chlorschwefel (S_2Cl) und gechlortes Methylsulfuret (C_2Cl_3S). Brom veranlasst eine ganz ähnliche Zersetzung.

Stark verdünnte Salpetersäure greift das Methylbisulfuret nicht merk-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII, p. 257. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 92.

Methylunterschwefelsäure. — Mikrokosmisches Salz. 275

lich an; wird eine Säure von mittlerer Stärke angewandt, so entsteht außer Schwefelsäure Methylthionsäure (Musspratt¹⁾).

Methyltrisulfuret (dreifach Schwefelmethyl) ist ebenfalls von Cahours²⁾ dargestellt worden. Formel. $C_2H_3S_3$.

Es wird erhalten, wenn man concentrirte Auflösungen von fünffach Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kalk der Destillation unterwirft. Dabei geht zuerst Methylbisulfuret über, später, wenn der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist, erscheint das Methyltrisulfuret als schweres, etwas gelblich gefärbtes Oel, welches sich in seinen Eigenschaften wenig vom Methylbisulfuret unterscheidet. Str.

Methylunterschwefelsäure s. Methylthionsäure.

Methylwasserstoff s. Grubengas.

Methylzink s. Methyl.

Metoenanthol s. Oenanthol.

Metoleinsäure s. Hydroleinsäure und Olein.

Metoluidin s. Toluidin.

Miargyrit (von *μείον*, weniger, und *ἄργυρος*, Silber, weil dieses Mineral weniger Silber enthält als das ihm in chemischer Beziehung verwandte Rothgültigerz), auch hemiprismatische Rubinblende genannt. G. Rose fand dies auf der Grube Neue Hoffnung Gottes zu Bräunsdorf bei Freiberg vorkommende Mineral zusammengesetzt aus 21,95 Schwefel, 39,14 Antimon, 36,40 Silber, 1,06 Kupfer, 0,62 Eisen (99,17), woraus er die einfache Formel $AgS.SbS_3$ abgeleitet hat, welche 21,35 Schwefel, 42,79 Antimon und 35,86 Silber erfordert. Krystallform monoklinoëdrisch. Metall- bis demantglänzend; eisenschwarz bis licht stahlgrau; von dunkel kirschrothem Strich. Specif. Gew. = 5,2—5,4. Verhält sich gegen Säuren wie Rothgültigerz. Th. S.

Michaelit s. Opal.

Middletonit s. Harze, fossile. Bd. III, S. 827.

Mikrokosmisches Salz, *Sal microcosmicum*, *Sal nativum urinae*, *Sal fusibile urinae*, Phosphorsalz, phosphorsaures Natronammoniak.

Formel: $(NaO, NH_3O, HO) PO_5 + 8 aq$.

Dieses Salz kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Entweder: man theilt eine beliebige Menge rohe Phosphorsäure, aus Knochen dargestellt, in zwei gleiche Theile und neutralisirt den einen mit kohlensaurem Natron, den andern mit kohlensaurem Ammoniak oder

¹⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXV, S. 261 und Bd. LXXVI, S. 289.
— ²⁾ Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 94.