

Die verschiedenen Theesorten hinterlassen nach dem Einäschern eine röthliche Asche, deren Farbe von Eisenoxid herrührt; die Farbe der Asche des chinesischen Thees ist viel mehr gefärbt wie die des javanischen, so dafs man durch den Unterschied in der Farbe der Asche diese Theesorten zu unterscheiden vermag. Diese Aschen enthalten Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Kali, Eisen und Kieselerde. (*Mulder.*)

Guarana.

Die Samen der *Paullinia*, von welchen das Guarantin bereitet wird, enthalten aufser dem Marke, dem Gummi und Amylon, eine grünliche fette öartige Materie, Gerbsäure, welche Eisensalze grün (wie der Caffeeabsud) färbt, und Guarantin. Das letztere ist in den Samen mit Gerbsäure verbunden, und diese Verbindung läfst sich, da sie in kaltem Wasser unlöslich ist, aus beiden, aus Gerbsäure und Guarantin, direct darstellen. (*Berthelot* und *Dechastelus.*)

Allgemeine stickstofffreie Bestandtheile der Pflanzen.

Mit allgemeinen Bestandtheilen der Pflanzen bezeichnen wir eine besondere Klasse von Materien, von denen der eine oder der andere in keiner Pflanze fehlt; sie sind ungefärbt, ohne hervorstechenden Geschmack, ohne medicinische Eigenschaften und besitzen keinen bestimmten chemischen Charakter. Hierher gehören *Amylon* oder *Stärkmehl*, *Gummi*, *Schleim*, *Pectin*, *Holzfasern*, ihre Zersetzungsprodukte und die sich daran anreihenden Verbindungen.

Stärkmehl (Amylum).

Synonyme: Satzmehl (Faecula) zum Theil, Kraftmehl, Amidon.

Das Stärkmehl war den alten Griechen schon bekannt. Es soll auf der Insel Chios entdeckt worden seyn. — Dasselbe kommt in vielen Pflanzen vor, wie in den Samen aller Gräser (der Getreidearten u. s. w.). Auch in den meisten Samen der Dicotyletonen (Hülsenfrüchte, Kastanien, Eicheln u. s. w.). — In den Kartoffeln (von *Solanum tuberosum*), dem Manihot (*Janipha* [*Jatropha*] *Manihot*), den Zwiebeln der Zeitlose (*Colchicum autumnale*); Salap (von *Orchis Morio* etc.), jedoch nur in geringer Menge; Aron (*Arum maculatum*); in den Wurzelknollen und Sprossen vieler Scitamineen, als *Curcuma angustifolia*, *Curc. leucorrhiza* R. u. a., *Maranta*, *Sagittaria*, *Iris*, *Mechoakane*, *Jalappe*, den Bataten, der *Belladonna*-, *Osterluzey*-, *Kolumbo*-, *Dioscorea*-, *Bryonia*-Wurzel, überhaupt in den meisten Wurzeln; dem Stock von *Aspidium Filix mas*, *Polypodium vulgare*; im Stamme vieler Palmen (*Sagus farinifera*, *Bumphii*, *Cycas circinalis*, *C. revoluta*, *Caryota urens* etc.). In manchen Rinden, *China*, *Cannell*, *Geoffraea*; Obstarten, z. B. *Aepfeln* u. s. w.

Man bereitet das Stärkmehl im Grofsen meistens aus Getreide: Weizen wird im Wasser macerirt, bis er stark aufgequollen, weich und, zwischen den Fingern gedrückt, milchig ist, dann wird er unter Wasser in Säcken geknetet, oder unter Mühlsteinen so lange geprefst, als das Wasser milchig wird, oder zwischen Walzwerken zerquetscht und mit Wasser angerührt; das Stärkehaltende Wasser wird durch ein Haarsieb abgelassen. Die Stärke lagert sich ab. Den obenauf befindlichen Kleber zieht man ab, reinigt die Stärke durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser (zuweilen wird sie auch mit Weingeist gewaschen), und trocknet sie an der Luft. Oder geschroteter Weizen wird mit Wasser zu Brei angerührt, der

sauren Gährung überlassen, in Säcken unter Wasser die Stärke ausgetreten, und wie vorher verfahren. — Aus Kartoffeln, Möhren, der Wurzel von *Maranta arundinacea*, *Curcuma angustifolia* und *leucorrhiza*, *Tacca pinnatifida*, *Arracacha esculenta* u. s. w. bereitet man sie, indem dieselben wohl gereinigt, zerrieben, mit Wasser geknetet und ausgewaschen werden, so lange dieses milchig durch ein feines Haarsieb läuft. Die abgesetzte Stärke wird wie oben gereinigt und getrocknet. — Die *Tapiocca* erhält man, indem die frische Wurzel von *Janipha Manihot* zerrieben, und der Saft ausgepresst wird, aus welchem sich das Stärkmehl absetzt, welches wohl gewaschen und getrocknet wird. — Die *Sago* ist eine Art Stärke, welche sich im hohlen Stamm obengenannter Palmen befindet. Sie wird mit Wasser herausgespült, noch feucht durch Durchschläge getrieben, und in warmer Luft oder künstlicher Wärme getrocknet, wodurch sie einen festen Zusammenhang erhält, und etwas hornartig durchscheinend wird. — Die *Mandiocca*, *Cassave*, ist der Rückstand von *Tapioca*, den man in gelinder Wärme in Pfannen unter Umrühren eintrocknet. Da hiebei Wärme auf das feuchte Stärkmehl einwirkt, so wird dieses zum Theil verändert (in Amidin umgewandelt. — Die Bereitung der *Sago* und *Mandiocca* aus Kartoffelstärke geschieht auf ähnliche Art). — Aus Linsen, Bohnen, Erbsen erhält man das Stärkmehl, wenn man sie, mit warmem Wasser übergossen, weich werden läßt, sodann in einem Mörser zerreibt, den Brei mit vielem Wasser verdünnt auf ein Sieb schüttet, wo das Stärkmehl mit dem Wasser durchfließt, und beim ruhigen Stehen sich absetzt; durch wiederholtes Ausschlämmen mit frischem Wasser erhält man das Stärkmehl rein.

§. 256. Die *Eigenschaften* des Stärkmehls sind: Es ist ein blendend weißes, zartes Pulver, welches beim Drücken knirscht. Unter der Lupe erscheinen die Stärketheilchen als wasserhell durchsichtige, theils kugelige, theils ovale oder stumpfeckige Körner von verschiedener Größe (die Kartoffelstärke ist grobkörniger, glänzender und rollt leichter als Weizenstärke, welche feucht leicht zusammenbackt und in länglich viereckigen Stückchen zerschnitten als *Stärke*, staubartig zertheilt als *Puder* vorkommt und fast die feinste Stärkmehlart ist; zwischen beiden inne steht das *Arrowroot*, mit welchem das *Tikkur* und die *Tapiocca* übereinkommt). *Sago* kommt in rundlichen Körnern von der Größe eines Senfkorns und darüber mit blafs röthlicher Farbe, als *rothe Sago* (*Sago rubra*), oder in kleinen unregelmäßigen höckerigen Klümpchen von weißer Farbe und durchscheinend, *weiße Sago* (*Sago alba*), vor. (In Frankreich kommt jetzt *Sago* von braunrother Farbe vor, von welcher viel Rühmens gemacht wird. Es scheint gewöhnliche *Sago* zu seyn, die mit rothem Bolus gefärbt ist.) Die weiße Kartoffelsago kommt in sehr kleinen, kaum hirsenkorngroßen, kugeligen Körnern vor. Die *Mandiocca* besteht aus unregelmäßigen Körnern und staubartigen Theilchen von weißlicher oder gelblicher Farbe. — Das Stärkmehl ist ferner geschmack- und geruchlos; luftbeständig; spec. Gewicht 1,53. Im lufttrockenen Zustande enthält es 12 bis 18 p. c. Wasser, welches es nur beim anhaltenden Erhitzen über dem Wasserbad zum Theil verliert. Im luftleeren Raum bei 20° getrocknet behält es 9 p. c. Wasser zurück. Mit Feuchtigkeit gesättigt enthält es 35 p. c. und nafs gepresst 45 p. c. Wasser (*Payen*). In kaltem Wasser ist das Stärkmehl unlöslich, ebenso in Alkohol

und Aether. Das aus den Pflanzen gewonnene Stärkmehl ist nicht rein, es enthält Fette, Wachs, oder cautschuckähnliche Materien, von denen es nur schwierig zu befreien ist. Kartoffel-, Weizen-, Bohnen-, Linsen- und Erbsen-Stärkmehl erhält man rein, wenn sie mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 100 Th. Alkohol gekocht werden. Die alkoholische Flüssigkeit verliert hierbei ihre alkalische Reaction und nimmt meistens eine fette Säure auf. Zur völligen Reinigung wird dieses Stärkmehl zuerst mit reinem Weingeist und dann mit Wasser ausgewaschen. *Payen* bekam durch Auswaschen des Kartoffelstärkmehls mit Alkohol, nachdem er den Alkohol abdestillirt hatte, einen ölartigen Rückstand (aus 5 Kilogr. Kartoffelstärkmehl 2,5 Grm. fette Substanz), welcher ein kristallisirbares Fett und Kartoffelfuselöl (?) enthielt; allein das Kartoffelfuselöl, was im Alkohol gelöst wird oder gelöst ist, geht mit den Alkoholdämpfen bei der Destillation über und kann nicht im Rückstand bleiben.

Setzt man lufttrockenes Kartoffelstärkmehl in einem offenen Gefäße einer Temperatur von 200° aus, so verliert es eine gewisse Quantität Wasser, nimmt eine schwache Ambrafarbe an und erhält jetzt die Fähigkeit, sich zum größten Theil in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit zu lösen. Wird dasselbe Stärkmehl (lufttrocken) in einem gut verschlossenen Gefäße sehr rasch einer Temperatur von 200° ausgesetzt, so schmilzt es zu einer gleichförmigen durchscheinenden Masse; dieses Schmelzen wird durch seinen Wassergehalt bedingt; vollkommen trockenes Stärkmehl schmilzt nicht (*Payen*), erhält jedoch durch den Einfluß der hohen Temperatur die Löslichkeit in kaltem Wasser. (*Payen*.)

Wirkung des heißen Wassers auf Stärkmehl.

Eine Mischung von 1 Th. Stärkmehl mit 15—20 Th. Wasser wird bei 55° schleimig, bei 72° bis 100° entsteht eine dicke gelatinöse Masse, bekannt unter dem Namen *Kleister*, *Papp* (*empois*). Der mit gereinigtem (s. o.) Stärkmehl bereitete Kleister ist durchsichtig oder durchscheinend, mit gewöhnlichem Stärkmehl erhält man ihn trübe, milchähnlich. Der Kleister von Weizen- und Reis-Stärkmehl (welche die kleinsten Körnchen haben) ist zusammenhängend, schmierig, der Kleister von Kartoffelstärkmehl hingegen gallertartig.

Ueber den Zustand, in welchem das Stärkmehl in diesem Kleister enthalten ist, war man lange Zeit in Zweifel, bis durch neuere Versuche von *Guerin* und *Payen* bewiesen worden ist, daß die Kleisterbildung mehr in einer Aufquellung, als in einer wirklichen Auflösung beruht.

Verdünt man frischen Kleister mit sehr vielem Wasser und gießt die Mischung auf ein Filter, so geht eine klare Flüssigkeit hindurch, die man früher für eine Auflösung eines veränderten Stärkmehls, von *Amidin* hielt, verschieden von den auf dem Filter zurückbleibenden gallertartigen Theilen durch seine Auflöslichkeit in kaltem Wasser. Allein diese scheinbare Auflösung trennt sich bei dem Gefrieren in reines Wasser und in gallertartige Flocken, die sich in Wasser nicht mehr zertheilen. Dasselbe geschieht, wenn die oben erwähnte Auflösung im leeren Raume abgedampft wird, wo ein Rückstand bleibt, der in Wasser gallertartig aufschwillt, ohne sich vollkommen wieder zu lösen.

Wird die von frischem Kleister abfiltrirte klare Flüssigkeit mit einer Iodlösung vermischt, so entsteht eine dunkelblaue ganz durchsichtige Flüssigkeit, welche mit derselben Farbe durch Filtrirpapier geht. Allein es läßt sich durch gute Microscope erkennen, daß die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, die in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Wenn diese scheinbare Lösung mit gallertartiger Thonerde, oder mit in Wasser vertheilter Hausenblase vermischt wird, so schlägt sich die entstandene Iodverbindung nieder und die darüberstehende Flüssigkeit erscheint farblos. Eine Gypsauflösung, $\frac{1}{10000}$ Chlorcalcium, sowie Säuren bewirken ebenfalls ihre Abscheidung von der Flüssigkeit. Kohle entfärbt die blaue

Lösung. Diese Erfahrungen berechtigen zu dem Schlusse, daß die Wirkung des heißen Wassers auf das Stärkmehl in der Bildung einer chemischen Verbindung beruht, welche große Mengen Wasser wie ein Schwamm mechanisch in sich aufnimmt, ähnlich wie dies bei den Schleimen (Trauganth, Salep etc.) geschieht.

Durch mehrere Tage lang fortgesetztes Kochen des Kleisters mit Wasser erhielt Vogel eine bitterschmeckende gummihaltige Auflösung und einen gallertartigen unlöslichen Rückstand.

Der Kleister trocknet an der Luft zu einer gelblichen, durchscheinenden, hornartigen Masse ein, die sich durch Wasser wieder erweichen läßt und zu einer undurchsichtigen kleisterartigen Gallerte wieder aufquillt.

Sich selbst überlassen wird der Kleister nach und nach dünnflüssig, bei eingemengten fremden Substanzen (Kleber) nimmt er einen süßen Geschmack an und wird zuletzt ohne Gasentwicklung sauer. Es entsteht hierbei Trauben- (Stärke-) Zucker, zuletzt Milchsäure. Kleister aus Weizenmehl (ein Gemenge von Stärkmehl mit Kleber), Reismehl und andern Mehlartern erleidet diese Veränderung noch rascher, mit dem Unterschiede jedoch, daß er zuletzt übelriechend (von freiwerdendem Schwefelwasserstoff) wird, und bei Zusatz von Alkalien Ammoniak entwickelt.

Die von einem mit Wasser sehr verdünnten Kleister abfiltrirte klare Flüssigkeit wird durch Baryt- und Kalkwasser in weißen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder lösen. *Phosphorsaurer Kalk* wird in einer Abkochung von Stärkmehlkleister in bemerklicher Menge gelöst. *Basisch essigsaures* und *salpetersaures Bleioid* bringen in dieser Flüssigkeit dicke weiße Niederschläge hervor; sie wird durch Zusatz von *Alkohol* in der Form eines durchscheinenden weißen Gerinnsels gefällt, was in reinem Wasser vollkommen wieder verschwindet. Durch *Gerbsäure* entsteht darin anfänglich eine milchige Trübung, später setzt sich eine durchscheinende zähe Masse in dieser Mischung ab, welche in der Wärme wieder verschwindet. Pflanzenstoffe, welche Gerbsäure und Stärkmehl enthalten, geben deshalb beim Abkochen klare Flüssigkeiten, die sich beim Erkalten trüben, während der kalte Auszug ein Extract liefert, was sich in kaltem und warmem Wasser klar auflöst. (Unterschied des kalt- und warmbereiteten Ratanhiaextractes.)

Durch Säuren wird das Stärkmehl in *Dextrin*, zuletzt in Zucker verwandelt, durch Alkalien in *Dextrin* (?). Mit Iod bildet es eine Verbindung von indigblauer Farbe; durch Brom wird es feuergelb gefärbt.

Verhalten des Stärkmehls zu Säuren.

Verhalten in der Kälte. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Pflanzensäuren haben auf Stärkmehl in seinem gewöhnlichen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung; die erstere wird in Stärke-zuckerfabriken angewendet, um das frisch dargestellte Stärkmehl in feuchtem Zustande aufzubewahren und vor dem Schimmeln zu schützen. Die im Winter aus Kartoffeln z. B. dargestellte Stärke, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet, hält sich Monate lang ohne Veränderung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Stärkmehl unter Erhitzen verkohlt. Kalt damit zusammengerieben wird es bei Zusatz von Wasser vollkommen löslich und in *Dextrin* verwandelt.

Gegen sehr concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) verhält sich das Stärkmehl auf eine eigenthümliche Weise, sie geht nämlich eine Verbindung damit ein, die von *Braconnot* entdeckt und mit *Xyloidin* bezeichnet worden ist.

Xyloidin. Kartoffelstärke mit Salpetersäure in einem Porcellanmörser zusammengerieben, löst sich zu einer durchscheinenden schleimigen Gallerte ohne Gasentwicklung auf, welche durch Zusatz von reinem Wasser zu einer weißen, käsigen, in Wasser völlig unlöslichen Masse gefällt wird. Der entstandene Niederschlag, gewaschen und getrocknet, stellt das *Xyloidin* dar.

Das Xyloidin ist weiß, pulvrig, geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, durch Iodauflösung wird es gelb gefärbt. In siedendem Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird es weich und klebrig, ohne sich bemerklich zu lösen. In concentrirter Salzsäure ist es in der Wärme löslich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine klare Lösung, die durch Wasser nicht getrübt wird. Es ist leicht löslich in der Kälte in verdünnter Salpetersäure und giebt beim Sieden damit Oxalsäure, keine Schleimsäure. Alkalien fällen es aus der kalten Lösung. In starker Essigsäure ist es leicht zu einem dicken Schleime löslich, der durch Wasser zu einer festen weissen Masse coagulirt wird. Die essigsäure Lösung giebt eingetrocknet eine durchsichtige Masse, auf Papier und Holz gestrichen einen glänzenden firnisartigen Ueberzug, der der Wirkung des Wassers vollkommen widersteht. In der Kälte ist es in Ammoniak und kaustischer Kallauge nicht auflöslich, es wird aber klebrig und durchscheinend; beim Kochen erfolgt ein braune Auflösung. Das Xyloidin ist in Alkohol nicht oder sehr wenig löslich. Indigolösung wird in Berührung mit Xyloidin nicht entfärbt. Es ist im hohen Grade leicht entzündlich.

Sägespäne, Leinwand, Baumwolle liefern beim Erwärmen mit starker Salpetersäure ohne Gasentwicklung eine schleimige Lösung, aus der man durch Wasser ebenfalls Xyloidin erhält. *Traganthgummi, arabisches Gummi, Inulin* und *Saponin* (aus der Rinde von *Gymnot. canadensis*) liefern es ebenfalls, begleitet von einem andern Zersetzungsprodukt von bitterem Geschmack. Das Gummi aus Leinwand, feiner Rohrzucker, Mannit und Milchsücker geben kein Xyloidin.

Pelouze beobachtete, dafs die schleimige Auflösung der Kartoffelstärke in Salpetersäure, sich selbst überlassen, nach und nach die verschiedenen Färbungen eines Gemenges von Salpetersäure und Stickoxidgas annimmt, und dafs sie bei längerem Stehen ihre Eigenschaft, durch Zusatz von Wasser Xyloidin fallen zu lassen, vollständig verliert. Bei diesem Zeitpunkte abgedampft, erhält man eine zerfließliche sehr saure Masse, welche keine Oxalsäure enthält. (Es wird hierbei eine von der Zuckersäure verschiedene stickstofffreie Säure neben Ameisensäure gebildet.)

Das Xyloidin ist nach *Pelouze* nach der Formel $C_6 H_8 O_4 + N_2 O_3$ zusammengesetzt.

Versetzt man ein Gemenge von Kartoffelstärkmehl und starker Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich viel Stickoxidgas und Wasser fällt daraus eine kleisterartige Substanz, welche getrocknet und mit Alkohol gekocht sich theilweise löst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung schlägt sich eine weisse unkrystallinische Materie nieder, welche im Wasser zusammenbackt, an den Zähnen klebt und dem Wachs gleicht, aber nicht schmilzt. Diese Produkte verdienen eine genauere Untersuchung.

Verhalten in der Wärme. In einer Mischung von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser löst sich das Stärkmehl in der Wärme vollkommen auf und diese Auflösung giebt bei der Destillation unter starkem Aufblähen eine reichliche Menge Ameisensäure, welche von einem die Augen stark reizenden flüchtigen Oele begleitet ist, während sie schwarz wird und eine poröse in Wasser unlösliche Masse hinterläßt.

Erhitzt man Kleister von Weizenstärkmehl unter Zusatz von Salzsäure, so wird die Mischung dünnflüssig, sie bleibt aber trübe und hinterläßt beim Filtriren auf dem Filter eine gelatinöse Masse, welche durch Iod nicht mehr blau gefärbt wird. Die durch das Filter gehende Flüssigkeit wird anfänglich durch Iodtinktur blau niedergeschlagen, bei längerem Stehen verliert sie diese Eigenschaft völlig. Die frische Auflösung enthält ihrem chemischen Verhalten nach unveränderte Stärkesubstanz. Aus der Auflösung von Stärkmehl in verdünnter Schwefelsäure erhält man durch Zusatz von Alkohol ein weisses Coagulum, welches keine Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthält. (*Keller, A. W. Hofmann.*) Bei gelindem Erwärmen verwandelt sich das Stärkmehl in *Dextrin*.

Dextrin. Eine Mischung von 1000 Th. Kartoffelstärke mit 60 Th. Weinsäure, welche eine Stunde lang in einem verschlossenen Gefäße einer Temperatur von 125° ausgesetzt wurde, gab, mit Kreide gesättigt, beim Abdampfen auf $\frac{1}{3}$ eine durchscheinende gallertartige Masse, die beim Trocknen den glasigen, muschligen Bruch und alle Eigenschaften des arabischen Gummi's zeigte (*Couwerchel*); sie besafs einen faden, schleimigen Geschmack und enthielt etwas Traubenzucker, der sich durch Auflösen in Wasser und Fällung mittelst Alkohol entziehen liefs. Das in Alkohol unlösliche Produkt der Einwirkung der Säure auf das Stärkmehl hat den Namen *Dextrin* von der Eigenschaft seiner wässerigen Lösung, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken, erhalten. Es entsteht bei der Auflösung von Amylon in verdünnten Mineralsäuren, und ist das erste Produkt, was bei seinem Uebergang in Zucker (Stärkezucker) gebildet wird; daher es stets bei seiner Darstellung mehr oder weniger von Zucker begleitet ist. Am leichtesten erhält man das Dextrin, wenn man in Kleister verwandeltes Stärkmehl (100 Theile) mit einem warmen Auszug von (5 Theilen) Gerstenmalz einer Temperatur von 60—65° aussetzt. Sehr rasch verliert die Mischung ihre kleisterartige Beschaffenheit und wird schleimig; sobald die Flüssigkeit von Iodauflösung nicht mehr gefärbt wird, ist die Umwandlung als vollendet anzusehen. Je nach der Menge des angewendeten Malzes und der Dauer der Digestion hat man in der Flüssigkeit mehr oder weniger Zucker (siehe *Diastase*). Setzt man der Mischung Hefe zu, so geht die Flüssigkeit in Gährung über, aller Zucker verschwindet und in der schleimigen Flüssigkeit bleibt das Dextrin zurück. In diesem Zustande ist das Dextrin in dem Bier enthalten, was seine schleimige Beschaffenheit davon erhält. Die Mischung von Zucker und Dextrin wird durch Gerbesäure, durch Galläpfeltinktur, durch Bleiessig, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, durch Iod nicht blau gefärbt, ein Verhalten, was sie wesentlich von dem Amylon unterscheidet.

Durch Behandlung mit 84procentigem Alkohol, in welchem das reine Dextrin unlöslich, der Zucker leicht löslich ist, kann man den Zucker vom Dextrin scheiden. Am besten geschieht diefs, wenn eine concentrirte wässerige Lösung mehrmals mit 84procentigem Alkohol gefällt wird, wodurch sich das Dextrin in Gestalt eines dicken Syrups unlöslich abscheidet, während der Zucker in Auflösung bleibt.

In einem warmen Luftstrom getrocknet stellt das Dextrin eine nicht kristallinische Masse dar von 1,25 spec. Gewicht, welche die physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummi's besitzt, sie ist aber wesentlich davon durch die Leichtigkeit verschieden, mit welcher sie durch verdünnte Schwefelsäure und einen warmen Malzauszug vollständig in Zucker übergeführt werden kann; sie liefert ferner, mit Salpetersäure oxidirt, keine Schleimsäure. Die mit Aetzkali versetzte Auflösung von Dextrin läfst sich mit verdünntem schwefelsaurem Kupferoxid vermischen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Man erhält eine tief blaugefärbte Flüssigkeit, die, auf 85° erwärmt, rothes Kupferoxidul unter Entfärbung absetzt, eine Eigenschaft, die das arabische Gummi und die Schleime unter denselben Umständen nicht zeigen.

Das Dextrin löst sich leicht in Weingeist von 30 p. c. Alkoholgehalt, schwieriger in 45procentigem, es ist unlöslich in 80procentigem. Eine bei 24° gesättigte Auflösung von Dextrin in 56procentigem Weingeist setzt beim Abkühlen wasserhaltiges Dextrin in der Form eines Syrups ab, diese Auflösung wird durch neutrales oder basisches essigsäures Bleioxid nicht getrübt; versetzt man hingegen eine wässerige Dextrinauflösung mit Ammoniak und mischt sie mit basisch essigsäurem Bleioxid, so erhält man einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Dextrin mit Bleioxid enthält.

Eine Mischung von Holzgeist mit concentrirter wässeriger Dextrinlösung wird ferner durch eine Auflösung von Baryt in Holzgeist niedergeschlagen. Der Niederschlag ist *Dextrin-Baryt*.

Leiocome. Unter diesem Namen kommt im Handel eine durch den Einfluss einer höheren Temperatur in kaltem Wasser löslich gemachte Kartoffelstärke vor, welche in Cattun- und andern Fabriken als Verdickungsmittel anstatt des arabischen Gummi's angewendet wird. Ein sehr gutes Verfahren, um *Leiocome* von möglichst heller Farbe zu gewinnen, besteht darin, dass man 400 Th. Kartoffelstärke mit einer Mischung von 20 Th. Wasser und einem Theil Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) befeuchtet, gut durcheinander arbeitet, an der Luft trocknet und alsdann einer Temperatur von 108 bis 120° aussetzt, bis alle Salpetersäure vollständig entfernt ist. Bei der Siedhitze des Wassers einige Zeit erhalten, bleibt diese Mischung weiss und wird mit kaltem Wasser dick und schleimig, ohne sich aber vollständig zu lösen; in heissem Wasser ist sie hingegen zu einer klaren, nicht gallertartigen Flüssigkeit löslich. In höherer Temperatur getrocknet wird sie schwach gelblich und löst sich alsdann wie Gummi im Wasser. Durch den bloßen Einfluss einer höheren Temperatur (150°) erhält die Stärke die Eigenschaften des Dextrins, allein es färbt sich in diesem Fall und nimmt eine hellbraune Farbe an. (*Payen.*) Dem im Handel vorkommenden *Leiocome* kann man durch Behandlung mit Alkohol den braunen Farbstoff entziehen, doch ist der Rückstand nicht reines Dextrin, sondern er enthält stets ein gewisse Menge Amylon eingemengt.

Iod-Stärkmehl. Die Eigenschaft des Stärkemehls, mit Iod eine indigoblaue Verbindung zu bilden, wurde zuerst von *Gauttier de Claubry* beobachtet; sie wird als ein sehr empfindliches Reagens auf Iod benutzt. Einige Eigenschaften der in Wasser löslichen Verbindung des Iods mit Stärkemehl sind S. 646 schon angeführt. Die blaue Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt, ebenso durch Alkohol, ein großer Ueberschuss von Alkohol entzieht namentlich beim Erwärmen der Verbindung alles Iod.

Löst man in der von sehr verdünntem Stärkekleister abfiltrirten klaren Flüssigkeit Iodkalium auf und setzt nun Chlorwasser zu, so schlägt sich die Verbindung von Stärkemehl mit Iod als blaues Pulver nieder. (*Böttger.*) Der Niederschlag enthält Spuren von Salzsäure, er löst sich in reinem Wasser.

In einem ähnlichen Zustande erhält man das Iodstärkemehl, wenn Stärkekleister mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird, so dass eine klare Auflösung entsteht, die man mit einer Auflösung von Iod in Alkohol so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag löst sich in reinem Wasser, nicht in säurehaltigem oder salzhaltigem Wasser. Man bringt ihn auf ein Filter, lässt ihn abtropfen und wäscht ihn mit kleinen Portionen Wasser, bis die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt durchfließt. Die feuchte zurückbleibende blaue Masse trocknet man unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure.

Das auf diesem Wege dargestellte Iodstärkemehl ist eine gummiartige, schwarzblaue, glänzende, zerreibliche Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und klebrig wird. Auf dem angegebenen Wege dargestellt enthält sie Salzsäure. Die dunkelblaue Auflösung der Iodstärke wird beim Kochen farblos, beim Erkalten wieder blau gefärbt. Die Entfärbung wird durch eine Trennung von Iod bewirkt, was sich beim Sieden mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Nimmt man zur Auflösung soviel Wasser, dass das sich abscheidende Iod gelöst bleibt, so wird nach dem Erkalten die Verbindung mit ihrer ursprünglichen Farbe wieder hergestellt; durch fortgesetztes Kochen kann alles Iod verflüchtigt werden, so dass die Farbe beim Erkalten nicht wieder erscheint. Zusatz von Iodtinktur färbt alsdann die Flüssigkeit wieder blau, ein Beweis, dass die Stärke hierbei nicht wesentlich geändert wird; beim Kochen geht ein Theil des Iods in Iodwasserstoffsäure über, daher durch Zusatz von Chlor die blaue Farbe wieder erscheint. Die blaue Auflösung, welche man durch wässrigen Stärkekleister beim Zusatz von Iodtinktur erhält, behält ihre blaue Farbe jahrelang unverändert. Die salzsäure- oder schwefelsäurehaltige blaue Auflösung entfärbt sich hingegen beim Aufbewahren, theils indem sich Iod verflüchtigt, theils durch Verwandlung des Stärkemehls in Dextrin.

Die blaue Auflösung der Iodstärke in Wasser entfärbt sich unter Bildung von Iodwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff. Diese Entfärbung hat man als Mittel benutzt, um die Quantität von Schwefelwasserstoff in Mineralwassern zu bestimmen.

Durch starken Alkohol, durch alle Alkalien wird dem Iod-Stärkmehl das Iod entzogen, es wird entfärbt durch Chlor, Brom, schwefelige Säure, arsenige Säure und Sublimat.

Die wässrige Auflösung des Iod-Stärkmehls entfärbt sich im Sonnenlichte sehr rasch unter Bildung von Iodwasserstoffsäure, und nimmt in diesem Fall ihre ursprüngliche Farbe durch Chlor, Salpetersäure etc. wieder an.

Nach *Lassaigne* enthält das Iod-Stärkmehl auf 1 At. Stärkmehl ($C_{10}H_{20}O_{10}$) 2 At. Iod, allein diese Verbindung enthält nach *Payen* freies Iod; es gelang letzterem nicht, Verbindungen zu erhalten, die über 4 p. c. Iod enthielten. Die nach der beschriebenen Methode dargestellte Iodstärke ist nicht analysirt.

Zur Entdeckung des Iods in Mineralwassern durch Stärke schlägt man verschiedene Wege ein. Am einfachsten vermischt man das zu prüfende Wasser mit etwas Stärkmehlekleister und setzt tropfenweise Salpetersäure zu; Chlorwasser kann zu demselben Zweck benutzt werden, doch nur mit großer Vorsicht, da durch den geringsten Ueberschuss von Chlor die blaue Farbe wieder verschwindet. Man dampft auch häufig das Mineralwasser zur Trockne ab, übergießt den Salzrückstand in einem verschleißbaren Gefäße mit concentrirter Schwefelsäure und hängt mit Stärkmehlekleister bestrichenen Papier in die Oeffnung des Gefäßes, die man nachher verschließt. Die Erscheinung einer blauen Farbe ist in allen diesen Fällen ein Beweis für das Vorhandenseyn von Iodmetallen.

Vermuthet man Iodsäure in einer Flüssigkeit, so vermischt man sie mit Stärkmehlekleister und setzt nach und nach tropfenweise eine Auflösung von schwefliger Säure hinzu.

Nach diesen Verfahrungsweisen läßt sich $\frac{1}{40000}$ Iod in einer Flüssigkeit mit Sicherheit darthun.

Brom-Stärkmehl. Ein Auflösung von Stärkmehl in Salzsäure giebt mit Brom einen orangegelben Niederschlag, der sich beim Trocknen in gewöhnlicher Temperatur unter Verflüchtigung des Broms schon zerlegt.

Die feuergelbe Farbe, welche Stärkmehl in der Mutterlauge des Seewassers bei Zusatz von Chlorwasser annahm, führte *Balard* auf die Entdeckung des Broms. Eine Mischung von Stärkekleister mit einer Flüssigkeit, welche Brom und Iod enthält, nimmt durch Chlor zuerst eine blaue Farbe an, die nach kurzer Zeit oder bei stärkerem Zusatz von Chlor in feuergelb übergeht.

Mit Chlor geht Stärkmehl keine Verbindung ein.

Inulin, Helenin, Alantin, Dahlin — Von *Funcke* 1804 entdeckt; von *Rose*, *John*, *Braconnot*, *Payen*, *Waltl*, *Mulder*, zuletzt von *Parnell* untersucht. — *Mulder* fand für das Inulin die Zusammensetzung des Stärkmehls; *Parnell* erhielt zwei Bleiverbindungen, wovon die eine, nach seinen Analysen, $C_{24}H_{42}O_{21} + 5PbO$, die andere $C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO$ ist; für das bei 100° getrocknete Inulin berechnet er die Formel $C_{74}H_{42}O_{11}$. — Findet sich in der *Alantwurzel* (von *Inula Helenium*), den Wurzelknollen der *Dahlie*, *Dahlia* (*Georgina*) *variabilis*, den *Erdäpfeln* (*Helianthus tuberosus*), *Cichorienwurzel* (*Cichorium Intybus*) und nach *Waltl* überhaupt blos in den *Wurzeln* vieler *Syngenesisten* (*Synantheren*), die alle kein gewöhnliches Stärkmehl enthalten, vorkommend. — Das Inulin wird am einfachsten aus den gefröhen Wurzelknollen der Dahlien (*Georgina variabilis* *W.*) oder andern inulinhaltigen Wurzeln wie das Kartoffelstärkmehl erhalten, indem man die Wurzeln zu Brei zerreibt, diesen auf ein feines Haarsieb bringt und so lange reines Wasser in einem feinen Strahl aufgießt, als dasselbe noch milchig durchläuft. Das Inulin setzt sich ab, man gießt das

helle Wasser ab, rührt den Brei mit reinem Wasser an, läßt ablagern, und wiederholt dieses so lange, bis das Wasser völlig farblos über dem Brei steht (auf einem Filter läßt es sich nicht waschen). Setzt sich das Inulin nicht ab, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, nimmt den gerinnenden Eiweißstoff ab, und läßt erkalten, wo es sich bald ablagert und ausgewaschen werden kann. Aus trockenen Wurzeln wird es auch durch Auskochen mit heißem Wasser erhalten, wo es aus der heisscolirten und durch Abdampfen bis zur Syrupsdicke concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten niederfällt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wiederholtes Lösen in kochendem und Erkalten gereinigt wird. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es trocknet zu einer weissen brüchigen Masse aus, die aus kristallinischen Körnern besteht, oder bildet ein zartes weisses Pulver; klebt an den Zähnen; über dem Kochpunkt des Wassers ist es schmelzbar (und wandelt sich hierbei nach *Wattl* in *Pyro-Inulin*, eine pechartige süßliche Masse, die auch in kaltem Wasser leichtlöslich ist, um. Auch kalte conc. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es unter Bräunung in diese Substanz). Es ist geschmacklos, unlöslich in kaltem, leichtlöslich in heißem Wasser. Die Lösung ist mehr dünnflüssig, nicht kleisterartig wie von Stärkmehl. Beim Erkalten fällt das Inulin wieder nieder. Hierdurch unterscheidet sich dasselbe vorzüglich vom Stärkmehl. Die sehr verdünnte Lösung trübt sich aber beim Erkalten nicht. Weingeist, in welchem Inulin unlöslich ist, fällt es hieraus. Iod färbt das Inulin nur vorübergehend braun. Kalkwasser, Zinnlösung, Bleizucker, Quecksilberoxidul-, Silberoxid-Salze und Gallustinktur fällen die wässerige Lösung nicht. Gegen Alkalien verhält es sich wie Stärkmehl. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt es beim Kochen schnell in sehr süßen Schleimzucker; *Wattl*. Auch durch bloßes gelindes Erhitzen für sich verwandelt es sich in Zucker; *Raconnot*. Mit Hefe und Wasser vermengt ist es der geistigen Gährung fähig; *Payen*. — Seit Kurzem fängt man an, das Inulin als Arzneimittel zu gebrauchen. Es ist auch, wie oben angeführt, Bestandtheil officineller Pflanzen, und ist vielleicht nährender als Stärkmehl, da es leichter in Wasser löslich ist.

Flechten- oder Moos-Stärkmehl. — Formel: $C_{12}H_{20}O_{10}$ (*Mulder*). — Von *Berzelius* entdeckt. — Es wird aus dem durch Kali u. s. w. von dem Bitterstoff befreiten Moos oder Flechte durch Auskochen, Erkalten des Decocts, Filtriren u. s. w. wie das Inulin erhalten. Schwarze, braunrothe, zusammenhängende, harte, spröde Masse. Von der schwarzfärbenden Substanz wird es befreit, wenn man die siedendheisse Lösung mit Alkohol fällt (*Guerin-Varry*). Der gelatinöse farblose Niederschlag ist dann beim Trocknen gelblich. — Geschmacklos. Schwillt im Wasser zu einer weissen durchscheinenden Gallerte. Löst sich in kochendem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Moosstärkmehl gallertartig ausscheidet. An der Luft mit Wasser gekocht, bildet die Lösung auf der Oberfläche unlösliche Häute, die

sich zu Boden senken und leicht am Geschirr anhängen (daher brennt das isländische Moos leicht an, wenn es ohne Umrühren auf offenem Feuer gekocht wird). — Chlor verändert sie nicht bedeutend. Iodtinktur färbt die Moosstärke in der Auflösung nicht, die Moosgallerte wird davon blau. Bleiessig und Gallustinktur fällt die Lösung des Flechtenstärkmehls. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt es beim Kochen in Zucker, Salpetersäure in Oxal- und Zuckersäure, aber nicht in Schleimsäure. Gegen Basen verhält es sich wie gewöhnliches Stärkmehl.

Macht den Hauptbestandtheil der officinellen isländischen Flechte und mehrerer Präparate daraus, als Gelé, Pasta u. s. w., aus.

Seifenkraut-Satzmehl. Von *Trommsdorff* entdeckt. — Durch Auskochen der Seifenkrautwurzel und Kraut (*Saponaria officinalis*), Verdampfen des Auszuges bis auf $\frac{1}{5}$, wo sich unreines Satzmehl ablagert, welches durch wiederholtes Behandeln mit kaltem und wenig heissem Wasser und Weingeist gereinigt wird, zu erhalten. Eine weißgelbe, lockere, leicht zerreibliche, nicht krystallinische, geschmack- und geruchlose, an der Zunge klebende Masse, unlöslich in kaltem und in 700 Th. heissem Wasser mit gelber Farbe löslich; die Lösung liefert beim Verdampfen unverändertes Satzmehl. Säuren entfärben die Lösung, Alkalien färben sie grünlichgelb; Metallsalze, Gallustinktur und Leimlösung fällen sie nicht, aber Eisensalze fällen sie dunkelbraun; Iod färbt sie grün, dann blau. Säuren und Alkalien lösen es in der Hitze auf. In Aether und Oelen ist es unlöslich. In der Hitze wird es zerstört. Salpetersäure liefert damit keine Oxalsäure, sondern Kohlenstickstoffsäure.

Hordein. Ein sägespäanartiges Pulver, welches nach *Proust* durch Waschen des Gerstenmehls erhalten wird; ist nach *Braconnot* und *Guibourt* ein bloßes Gemenge von häutigen Theilen des Stärkmehls und Holzfaser, zum Theil auch Kleber. — Das präparirte Gerstenmehl, welches als sehr leicht verdauliches nährendes Mittel gerühmt wird, bereitet man, indem Gerstenmehl, in einen Beutel von Leinwand gebunden, 24 Stunden mit Wasser gekocht wird. Nach dem Erkalten zerschneidet man die feste Masse, und trennt den mittleren mehligartigen Theil als den gebräuchlichen von der dicken hornartigen Rinde.

Ueber die Zusammensetzung des Stärkmehls und Dextrins.

Das Stärkmehl findet sich in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, im Sonnenlichte glänzender Körner, welche keine Kristallform besitzen; ihrem Verhalten nach zu heissem Wasser bestehen die Stärkekörnchen aus concentrischen Schichten einer und derselben Materie (*Fritzsche, Link, Payen, Jaquelain*), deren äußere Schicht durch kaltes Wasser nicht angegriffen wird. Da man nun durch Auflösung der Weizenstärke in Salpetersäure (bei der Darstellung der Oxalsäure) stets eine gewisse, wiewohl verhältnißmäßig kleine Menge Wachs erhält, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß wachs-, harz- oder kautschuckähnliche Materien Bestandtheile von Stärkmehl ausmachen, welche in gewöhnlichen Temperaturen die Wirkung des Wassers hindern, während sie, durch heisses Wasser erweicht, das Aufquellen des Amylons mit Wasser gestatten.

Durch Behandlung von Kartoffelstärkmehl mit Alkohol erhielt *Payen* nach dem Verdampfen des Alkohols $\frac{1}{2000}$ von dem Gewicht der Stärke eines butterartigen Oels, was eine gewisse Menge eines kristallinischen Fettes enthielt. Das Oel hielt *Payen* für fertig gebildetes Fuselöl, was es um so weniger seyn konnte, da gewöhnlicher Branntwein, der 50mal mehr

Fuselöl enthält, bei der Destillation oder beim Verdampfen keine Spur davon hinterläßt.

Von dem Gehalt an diesen fremden Materien hängt in vielen Stärkmehlarten ihre besondere Wirkung auf den Organismus ab, welche bei Stärkmehl aus Aronwurzel (*Faecula aronis*) oder Schwerdtlilien (*Faec. iridis*) von einer Beimischung des in diesen Wurzeln enthaltenen wirksamen harzartigen Bestandtheils herrührt.

In reinem, oder gereinigtem Zustande besitzen alle Stärkmehlarten, aus welchen Pflanzen oder Pflanzentheilen sie auch dargestellt seyn mögen, einerlei Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung des bei 100° im leeren Raum getrockneten Stärkmehls entspricht genau der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Das reine Dextrin enthält die nämlichen Elemente in demselben relativen Verhältnisse.

Das Stärkmehl verbindet sich mit Bleioxid in zwei Verhältnissen. Der mittelst ammoniakhaltigem basisch-essigsauerm Bleioxid und einer klaren Stärkmehlabkochung erhaltene Niederschlag ist, im leeren Raum bei 100° getrocknet, nach der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt; bei einer Temperatur von 170 — 180° wird dieser Niederschlag gelb, unter Verlust von 1 At. Wasser (*Payen*), allein er enthält alsdann nach *Mulder* keine Stärke mehr. Das Dextrin giebt eine Verbindung mit Bleioxid, die nach der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}, PbO$ und eine zweite, welche nach der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2PbO$ zusammengesetzt ist. Die letztere wird bei 180° gelb und erleidet einen Gewichtsverlust, der einem Atom Wasser entspricht.

Holzartiges Stärkmehl. (*Saussure.*) Nach der Behandlung des an der Luft zersetzten Stärkmehlkleisters mit kochendem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure bleibt ein unlöslicher Rückstand, der von schwacher Kalilauge aufgenommen und daraus durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in der Form eines gelben leichten Pulvers fällbar ist, was sich mit Iodtinktur blau färbt und beim Trocknen an der Luft schwarz wird.

Stärkmehlartige Faser. Mit diesem Namen bezeichnet *Einhof* den faserigen Brei von Zellenwänden, welcher nach dem Zerreiben der Kartoffeln und Auswaschen der Stärke zurückbleibt. Sie erscheint in durchscheinenden Fasern, welche beim Kochen mit Wasser gallertartig aufquellen und erst bei langem Kochen einen Kleister bilden. Durch Iodtinktur werden sie tief blau gefärbt, beim Trocknen grauweiß, hart und brüchig.

Vauquelin erhielt durch Kochen mit Wasser aus dieser Faser $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Holzfaser. *Clouet* erhielt nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure daraus ebenfalls $\frac{3}{4}$ p. c. von dem Gewichte der Kartoffeln einer reinen Holzfaser. Durch Verdampfen der wässrigen Abkochung der frischen Kartoffelfaser erhielt *Vauquelin* einen nur in siedendem Wasser löslichen Schleim oder Gummi (*Pectin* oder *Pectinsäure*; *L. Gmelin*), der sich von Dextrin dadurch unterschied, daß er bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure bildete.

Die jungen Wurzeln der Steckrüben und gelben Rüben enthalten ebenfalls stärkmehlartige Faser (*Pectin?*); *Einhof*.

Aehnlich dieser stärkmehlartigen Faser ist das von *Schleiden* beschriebene *Amyloid*, womit er eine Substanz der Zellenwände in den Samenhappen von *Schotia latifolia*, *Hymenaea Courbaril*, *Atumana urens* etc. bezeichnet. Zerschneidet man die Cotyledonensubstanz in feine Späne und benetzt sie mit Iodtinktur, so nehmen die Zellenwände eine blaue Farbe an. Mit Wasser gekocht bilden sie eine schleimige, nicht kleisterartige Flüssigkeit, die sich mit Iodwasser goldgelb färbt; durch weingeistige Iodtinktur wird sie hingegen als eine blaue Gallerte niedergeschlagen. Der blaue Niederschlag löst sich in destillirtem Wasser mit

gelber Farbe. (Da der Weingeist der Iodtinktur alle Arten von Schleime gallertartig fällt, und durch Vermischen mit Wasser Iod als feines Pulver daraus abgeschieden wird, so ist die Anwesenheit einer stärkmehlähnlichen löslichen Substanz in diesen Samen sehr zweifelhaft.) Nach dem Kochen mit Wasser wird das ungelöst zurückbleibende der Samenlappen von Iodtinktur noch blau gefärbt.

Papier erweicht sich in mäsig concentrirter Salpetersäure und wird gallertartig, bei Zusatz von Iodtinktur färbt sich die Masse stellenweise blau. (L. Gmelin.)

Wird nach *Schleiden* feinertheilte Holzsubstanz, z. B. Raspelspäne von Kiehnspänen (*Pinus sylvestris*) mit Aetzkalilauge abgedampft und eine Zeitlang im Sieden erhalten, das Alkali sodann mit Schwefelsäure übersättigt und Iodtinktur zugesetzt, so färben sie sich blau oder schwarzblau. Nach demselben Beobachter wird Baumwolle in Stärkmehl übergeführt, wenn sie mit mäsig concentrirter Schwefelsäure (3 Th. concentrirter Säure und 1 Th. Wasser) befeuchtet eine halbe Minute stehen gelassen, in einem Porcellanmörser zerrieben und zu der Masse eine reichliche Quantität Iodtinktur zugesetzt wird, wo sich die Baumwolle tief dunkelblau färbt.

Dieser Versuch gelingt leicht und die Baumwolle nimmt in der That unter diesen Umständen die blaue Farbe der Iodstärke an; allein nichtsdestoweniger darf man den Schlüssen, die man aus der Entstehung der blauen Farbe gezogen hat, keine zu große Bedeutung beilegen. Die blaue Farbe der Iodstärke ist nämlich nichts anders als die Farbe des unendlich feinertheilten Iods, ähnlich wie die Purpurfarbe vieler Goldverbindungen dem metallischen Golde angehört. Die Stärke verhält sich gegen Iod ähnlich wie Thonerdehydrat gegen Farbstoffe, und wenn wir die Oberfläche eines Körpers, eines organischen oder unorganischen, mit Iod in gleicher Weise zu verbinden vermögen, so erscheint diese blau, weil das feinertheilte Iod eine tief violettblaue Farbe besitzt. Leinwand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet wird gallertartig und durch Zusatz von Iodtinktur blau gefärbt. Wird die Schwefelsäure völlig, zuerst mit Alkohol, zuletzt mit Wasser ausgewaschen, so färbt sich der Rückstand durch eine Auflösung von Iod mit Essigsäure nicht mehr blau. Mit Iodtinktur befeuchtet erscheint sie ebenfalls nicht blau, setzt man aber Wasser zu, wodurch Iod aus der Iodtinktur auf die aufgequollene Faser gefällt wird, so nimmt sie eine blaue Farbe an. Dasselbe zeigt sich mit Leinwand, die man mit concentrirter Kalilauge einige Minuten im Sieden erhalten hat, bis sie eine braugelbe Farbe annimmt; wird alsdann das Kali durch Essigsäure neutralisirt, die Flüssigkeit hinweggegossen und die rückständige Leinwand mit Iodtinktur befeuchtet, so färbt sie sich beim Zusatz von Wasser tief blau.

Das sich in beiden Fällen Färbende ist nicht die Leinwand, sondern ein durch die Einwirkung der Schwefelsäure oder des Kali's neugebildeter Körper, der in seinem Verhalten von Stärke gänzlich abweicht.

Hängt man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Leinwand über einer reinen Porcellanschale auf, so zieht die Schwefelsäure nach und nach Wasser an und es sammelt sich in der Schale eine farblose, ganz durchsichtige, sehr saure Flüssigkeit an, welche folgendes Verhalten zeigt. Sich selbst überlassen wird sie dick und gallertartig und giebt bei Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag, der bei Zusatz von Iodtinktur völlig weifs bleibt. Wird aber die Iodtinktur zuerst und nachher erst Wasser zugesetzt, so schlägt sich Iod und der weisse Körper gleichzeitig nieder, und in diesem Fall erhält man den Niederschlag blau, d. h. durch Iod gefärbt.

Das Flechten- oder Moosstärkmehl, sowie das Inulin, werden in ihren wässrigen Lösungen durch Iod nicht blau gefärbt, beide stehen aber in ihrem chemischen Verhalten dem Stärkmehl unendlich näher, wie die Holzfasern, und die Ursache, dass sie sich durch Iod nicht färben, liegt offenbar darin, dass sie sich in Wasser vollkommen lösen und im gelösten Zustande keine Verbindung mit Iod eingehen, während sich auf den feiner-

theilten aufgequollnen Flocken des Stärkmehls das Iod niederschlägt. Die durchscheinende Moosgallerte hingegen färbt sich mit Iodtinktur blau.

Gummi.

Mit dem Namen *Gummi* bezeichnete man ehemals eine Menge höchst verschiedenartiger Substanzen, welche, aus Pflanzen ausschwitzend oder ausfließend und erhärtend, nur durch diese Form ihres Vorkommens Aehnlichkeit mit einander hatten; viele natürlichen Harze, Camphor hießen Gummi. Die nähere Kenntniss und Erforschung der Eigenschaften dieser verschiedenartigen Substanzen führte später, indem man die ähnlichen zusammenstellte, auf mehrere Gruppen, von denen die Gummigruppe in dem Folgenden abgehandelt werden soll.

§. 257. Mit Gummi bezeichnet man im Allgemeinen einen in dem Pflanzenreiche sehr verbreiteten Bestandtheil, welcher im reinen Zustande eine feste, trockne, spröde, durchsichtige oder durchscheinende, farblose (zuweilen durch fremde Beimischungen gefärbte) Masse von glänzendem muschligem Bruch darstellt. Der Hauptcharakter der Gummiarten ist ihre Unfähigkeit zu kristallisiren, ihre Geruch- und Geschmackslosigkeit und ihre Unlöslichkeit in Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen.

§. 258. Durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser lassen sich die verschiedenen Gummiarten in mehrere Unterabtheilungen bringen: 1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi*; a) *Arabin*, b) *Schleim*. — 2) *In kaltem Wasser nur aufschwellendes Gummi*; a) *Bassorin*, b) *Cerasin*, c) *Pectin*. In ihrem chemischen Verhalten haben diese verschiedenen Gummiarten die Eigenschaft gemein, daß sie mit Salpetersäure unter andern Produkten Schleimsäure liefern.

§. 259. Nach ihrer Zusammensetzung geordnet gehören die verschiedenen Gummiarten zwei Klassen durchaus verschiedener Verbindungen an, welche getrennt werden müssen, indem sie, bis auf ihre Geschmackslosigkeit und Unkristallisirbarkeit, kaum eine andere Eigenschaft mit einander gemein haben, (da man namentlich die Bildung der Schleimsäure als Oxidationsprodukt durch Salpetersäure nicht als Charakter eines Gummi's ansehen kann, indem der Milchzucker, den man nicht zu den Gummiarten rechnet, unter denselben Umständen ebenfalls Schleimsäure liefert). Das *Cerasin* enthält nämlich in seiner Zusammensetzung Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die beiden letzteren Elemente genau in dem Verhältniß wie im Wasser; *Schleim*, *Bassorin*, *Pectin* enthalten ein größeres Verhältniß von Sauerstoff.

1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi.*

Arabin.

Kommt möglichst rein als *arabisches*, *Senegal-Gummi* (*Gummi arabicum*, *G. Senegal*) vor. Fließt aus mehreren Acacienarten, als *Acacia*

tortilis, Sejal, Ehrenbergi, vera, arabica, Senegal u. s. w., als ein an der Luft erhärtender Saft aus.

Ueber seine Zusammensetzung siehe Anhang.

§. 260. Das gemeine (arabische) Gummi hat die §. 257 u. 258 1) angegebenen *Eigenschaften*. Ist im reinsten Zustande farblosdurchsichtig (geringere Sorten sind mehr oder weniger gelb oder braun. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit *sehr wenig* Chlor läßt sich das braune Gummi schnell entfärben), hart, spröde, von stark glänzendem muschligen Bruch. Spec. Gewicht 1,3 bis 1,4. Schmeckt fade, schwach süßlich, zergeht im Munde, klebt stark an den Zähnen. Im lufttrocknen Zustande enthält es gegen 16 p. c. Wasser, welches es bei anhaltendem Erhitzen bis zum Kochpunkt des Wassers verliert, außerdem enthält es noch gegen 3 p. c. Salze. Das von beiden möglichst befreite reine Gummi, *Arabin*, ist eine farblose, ganz geschmacklose Masse; unschmelzbar, wird jedoch bei 182° C. weich und läßt sich in Fäden ziehen, in stärkerer Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist das Gummi leicht löslich, bildet mit wenig Wasser einen sehr zähen klebenden Schleim. (Die Lösung von einem Theil arabischem Gummi in 3 Theilen Wasser hat Syrupconsistenz. Wird diese mit $\frac{1}{2}$ Borax zusammengerieben, so erstarrt das Ganze zu einer dichten, gallertartigen, fast festen Masse; Zuckersaft, auch Säuren und weinsteinsaures Kali, machen die Verbindung wieder flüssig, syrupartig. Aehnlich wirken andere boraxsaure Alkalien.) Aetzkali coagulirt die Gummilösung, ein Ueberschuß macht sie wieder klar, Alkohol schlägt die Verbindung käseartig nieder. In Wasser ist dieselbe leicht löslich. Kieselfeuchtigkeit trübt die wässerige Lösung und fällt sie nach einiger Zeit in weissen Flocken; schwefelsaures Eisenoxid fällt sie in dichten gelben Flocken, oder gesteht damit zu einer gelben gallertartigen Masse. Dieser Niederschlag ist in überschüssiger Kalilauge löslich. Bleiessig (nicht Bleizucker) fällt sie in dichten, weissen, käsigen Flocken. Auch salpetersaures Quecksilberoxid fällt sie weifs. Wenn man zu einer durch Aetzkali alkalisch gemachten Gummilösung schwefelsaures Kupferoxid zusetzt, so entsteht ein blauer Niederschlag, den man in der Flüssigkeit zum Sieden erhitzen kann, ohne dafs er schwarz wird. (Siehe das Verhalten des Dextrins.)

Durch starken Weingeist wird eine Gummilösung in weissen käsigen Flocken gefällt, Gallusaufgufs bringt keine Veränderung darin hervor. Gummi ist nicht der geistigen Gährung fähig.

Die verdünnte Auflösung des Gummi's wird an der Luft schimmlicht und nimmt eine saure Reaction an. Nach *Brugnatelli*, *Biot* und *Persoz* verwardelt sich das Gummi vollständig in gährungsfähigen Traubenzucker, wenn eine Mischung von 798 Th. Gummi in 1724 Wasser gelöst mit 150 concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 200 Th. Wasser, eine Zeitlang in einer Temperatur von 96° erhalten wird.

Nach den Versuchen von *Vauquelin* und *Simonin* entsteht durch die Einwirkung von Chlorgas auf eine Gummilösung eine organische Säure

(*Vauquelin* hält sie für Citronensäure), welche von Andern nicht erhalten werden konnte.

In der Pharmacie wird das Gummi häufig als Arzneimittel in Wasser gelöst zu Mixturen, Emulsionen etc. angewendet; es muß rein weiß, geschmacklos und in Wasser vollkommen löslich seyn; bleiben aufgequollene gallertartige Theile, so war es mit andern Gummiarten verfälscht.

Beim Pulvern des Gummi's in metallenen Mörsern muß allzuheftiges Stoßen vermieden werden, sonst nimmt es leicht einen (häufig vorkommenden) brandigen Geschmack an.

Das arabische und Senegal-Gummi hinterläßt nach dem Einäschern mehrentheils 2—3 p. c. einer weissen Asche, in welcher Kalk ein nie fehlender Bestandtheil ist.

b) Lösliches schleimiges Gummi, Schleim.

Kommt in vielen Pflanzentheilen vor, z. B. dem Flohsamen (von *Plantago Psyllium*), dem Leinsamen (von *Linum usitatissimum*), den Quittenkernen (von *Pyrus Cydonia*). Die *Asperifoliae* (oder Boragineen), z. B. *Symphytum* u. s. w., so wie die *Linné'sche* Klasse *Monadelphia*, Ordnung *Polyandria* oder die Familie der *Malvaceen* enthält vorzüglich schleimhaltige Pflanzen, wie *Althaea*, *Malva* etc.; — in dem Bockshornsamem (von *Trigonella Foenum graecum*) u. v. a.

§. 261. Man erhält den Schleim aus diesen Pflanzen durch Einweichen in kaltes Wasser, oder Ausziehen mit heissem, und Behandeln des Auszugs mit Weingeist; der Schleim scheidet sich ab. — Der Schleim unterscheidet sich von dem gemeinen Gummi, daß er nicht so klar durchsichtig, im trockenen Zustande weniger brüchig, mehr zähe ist. Er löst sich ebenfalls in kaltem Wasser; die Lösung ist aber weniger klar, meistens aufgequollener (1 Th. Quittenkerne macht 48 Th. Wasser so dickflüssig wie Syrup) und mehr schlüpfrig fadenziehend; sie wird häufig durch Säuren und viele Salze gefällt, welche die Lösung des Gummi's nicht verändern, z. B. durch Alaun, Zinnsolution, Bleizucker; dagegen fällt sie die Kieselfeuchtigkeit nicht; auch Boraxlösung verdickt den Schleim nicht. In der Hitze verhält sich der Schleim wie gemeines Gummi; Salpetersäure bildet damit neben Kleesäure auch zum Theil Schleimsäure und Kohlenstickstoffsäure.

Die Schleime werden häufig als Arzneimittel verwendet: Den *Leinsamenschleim* (*Mucilago sem. Lini*) erhält man aus den ganzen Samen mit kockendem oder bis auf 56° C. erwärmtem Wasser. Den *Quittenkernschleim* (*Muc. sem. Cydonior.*) durch Einweichen der ganzen Kerne in kaltes oder laues Wasser (der Schleim umgiebt als ein körnig durchsichtiger Ueberzug die Samen); auf 1 Theil werden 48—60 Theile Wasser genommen (auch kann man den schleimigen Auszug im Wasserbad zur Trockne verdampfen, und den trockenen Schleim beim Dispensiren verwenden. Es muß aber *vorsichtig* verfahren werden, damit der Schleim sich nicht verändere, brandig werde). Aus *Althaea* u. s. w. durch Auskochen mit Wasser; hier wird zugleich das in den Pflanzen enthaltene Stärkmehl in Schleim (Kleister) verwandelt. Durch Maceration der Wurzel mit kaltem Wasser erhält man den Schleim reiner.

2) *In kaltem Wasser unlösliches, nur aufschwellendes Gummi.*

a) *Bassorin, Traganthstoff.*

Diese Gummiart ist von *Vauquelin* und *Bucholz* zuerst genauer untersucht worden. — Findet sich im Bassoragummi, Kutteragummi, dem Traganth (von *Astragalus creticus* etc.).

§. 262. Der Hauptbestandtheil des Bassora- und Traganthgummi's, so wie der *Salap*. Das Traganthgummi enthält deutlich unter dem *Microscope* erkennbare Amylon-Körnchen; der durch siedendes Wasser bereitete Schleim färbt sich beim Zusatz von Iodtinktur tief blau. Der mit kaltem Wasser bereitete Salapschleim wird wie der darin unlösliche Rückstand durch Iodtinktur blau gefärbt. — Eine dem gemeinen Gummi im äußern Ansehen ähnliche, farblose Substanz, die aber nur halb durchsichtig ist; schwer pulverisierbar; geruch- und geschmacklos; auf der Zunge nur erweichend und eine körnig schlüpfrige Masse bildend, ohne zu zergehen. — In kaltem Wasser erweicht es, quillt sehr stark auf und kann das 50fache Gewicht aufnehmen, damit eine steife durchsichtige, schlüpfrige Gallerte bildend, ohne sich darin zu lösen, auch in kochendem Wasser löst sich reines Bassorin nicht vollständig; reine Alkalien bilden damit eine klare Auflösung, auch Kieselwasser löst die aufgequollene Masse.

Das reine Bassorin ist nicht officinell; macht aber die Hauptmasse des *Tragants* und *Salaps* aus. Diese werden als Pulver, Traganthschleim und Salapschleim angewendet; der Traganth syrup ist eine Lösung von 16 Th. Zucker in 9 Th. dickem Traganthschleim. — Den Salapschleim bereitet man, indem 1 Th. Salap-Pulver mit 48 Th. Wasser unter beständigem Rühren gekocht oder erhitzt wird, bis ein dicker Schleim entstanden ist. In der Kälte schwillt Salap nur sehr langsam mit Wasser zu Schleim an. Der Salapschleim erstarrt, mit reiner *Magnesia* vermengt, zu einer dichten festen Gallerte (*E. Brandes* im Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland); auch mit Borax verdickt sich der Salapschleim.

Cerasin. Mit diesem Namen bezeichnet *Guerin* einen dem Bassorin ähnlichen Bestandtheil des aus Kirsch-, Pflaumen- und Mandelbäumen ausschwitzenden Gummi's. Wenn man diese Gummiarten mit 400 Th. Wasser von 20° digerirt, so löst sich ein dem Arabii ähnliches Gummi auf und es bleibt (bei dem Kirschgummi 35 p. c.) einer aufgequollenen Masse zurück, welche das *Cerasin* darstellt. Es unterscheidet sich von dem Bassorin durch etwas größere Durchsichtigkeit und ist leichter in Pulver zu verwandeln; es schwillt im Wasser weniger auf und giebt damit eine mehr fadenziehende schlüpfrige Masse. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser soll es in Arabii übergehen. (*Guerin-Varry*.) Der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Kirschgummi's giebt mit Zinnchlorür eine feste Gallerte, durch schwefelsaures Eisenoxid wird er nicht gefällt, durch Bleiessig erst nach 24 Stunden.

Gummi, durch die sogenannte *Schleimgährung* erzeugt. Zuckerhaltige Pflanzensäfte, der Saft von Runkelrüben, Möhren etc., erleiden in höherer Temperatur sich selbst überlassen eine eigenthümliche Zersetzungswiese (Gährung), in welcher der Zucker verschwindet. An seiner Stelle findet man in der Flüssigkeit gelöst *Milchsäure*, Mannit, und neben diesen eine Substanz, wodurch sie eine schleimige Beschaffenheit erhält.

Zur Trockne abgedampft und mit Alkohol von aller Milchsäure und Mannit befreit, bleibt eine dem Arabin ähnliche Substanz zurück, die sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löst. Nach der Analyse von Kircher besitzt dieser Körper die Zusammensetzung des Arabins.

Ein diesem ähnliches Gummi scheint bei der Verderbnis des Zuckerrohrsaftes zu entstehen, es ist übrigens (nach *Vauquelin*) insofern verschieden von den beschriebenen Gummiarten, als es mit Salpetersäure keine Schleimsäure bildet. (Ueber das durch Veränderung des Amylons entstehende Gummi siehe Dextrin.)

Die *Phyteamacolla* und das *Pseudotoxin* von *Brandes* scheinen auch zum Theil hierher zu gehören. Diese Substanzen begleiten die meisten wässerigen Pflanzenextracte, sind sehr schwer von den übrigen Pflanzenstoffen zu trennen, so wie sie selbst äußerst schwer im reinen Zustande darzustellen sind (vielleicht noch nie dargestellt wurden [?]). Sie haben den Charakter von Gummi, nämlich leichte Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Weingeist (auch Gummi ist in wässrigem Weingeist nicht ganz unlöslich). Sind aber immer mehr oder weniger braun gefärbt und stickstoffhaltig.

Pectin.

Die Eigenschaft mit Zucker aufgekochter Säfte von Aepfeln, Johannisbeeren, Kirschen etc., bei einer gewissen Concentration zu einer Gallerte zu erstarren, veranlaßte *Braconnot* zu einer näheren Untersuchung dieser Früchte, und es gelang ihm, die gelatinirende Substanz, der sie diese Eigenschaft verdanken, darzustellen; sie wurde von ihm mit dem Namen *Pectin* bezeichnet (von *πηκτις* coagulum). Wird der ausprefste Saft fleischiger Früchte zum Sieden erhitzt, filtrirt, sodann mit Alkohol vermischt, so gelatinirt der Saft entweder sogleich oder nach einigen Tagen zu einer farblosen Gallerte. Wird sie zum zweitenmal mit Wasser aufgenommen und wiederholt mit Alkohol gefällt und damit ausgewaschen, so erhält man ein reineres Pectin.

Das Pectin ist halbdurchscheinend, in dünnen Blättern getrocknet der Hausenblase ähnlich; in Wasser quillt es zu einer Gallerte auf, ohne sich vollständig zu lösen. Durch Kochen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure und Schleimsäure, die nämlichen Produkte wie Gummi und Schleim.

Nach dem Verbrennen hinterläßt das Pectin unter allen Umständen eine gewisse Menge Asche, die aus kohlen saurem und phosphorsaurem Kalk besteht.

Bei Berührung mit alkalischen Basen verwandelt sich das Pectin in Pectinsäure. Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt sich Pectin nicht in Zucker. (*Fremy*.)

Pectinsäure (*Acidum pecticum*, *Acide pectique*). Diese Säure entdeckte *Braconnot* 1825. Sie ist sehr allgemein im Pflanzenreich verbreitet, in vielen Wurzeln, Kartoffeln, Möhren, Sellerie, Zwiebeln, Grindwurzeln, Gichtrosen, Rüben, Scorzoneren u. s. w.; in den Stengeln und Blättern krautartiger Gewächse, in den Rinden der Bäume. In den Obstarten, Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Johannisbeeren, den Kürbisfrüchten u. a., ist die Pectinsäure nach *Braconnot* noch nicht gebildet vorhanden, sondern wird nach demselben erst durch Eiuwirkung von Alkalien in Pectinsäure verwandelt. — Man erhält die Pectinsäure, indem die Pflanzentheile mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen und die Lösungen durch Säuren u. s. w. zerlegt werden. — Z. B. aus Möhren: Diese werden zerrieben, der Saft ausgeprefst, der Rückstand mit reinem destillirten (nicht kalkhaltigem) Wasser so lange gewaschen, bis es ungefärbt abläuft. Dann werden auf 50 Theile des geprefsten Rückstandes 300 Theile Wasser und 1 Theil Aetzkali (*Vauquelin* nimmt doppelt kohlen saures Kali) genommen und $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, heiß kolirt und geprefst. Die Flüssigkeit geseht

beim Erkalten zu einer Gallerte. Man schlägt die Pectinsäure mit einer Säure (Salzsäure) nieder, oder besser, man versetzt das pectinsaure Kali mit einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium, so lange ein Niederschlag entsteht; wäscht die erhaltene Gallerte mit kaltem Wasser, erhitzt sie dann mit etwas Wasser und setzt Salzsäure zu, um den Kalk und Stärkemehl aufzulösen, wäscht den Rückstand aufs Neue mit kaltem Wasser und trocknet ihn in gelinder Wärme. — *Vauquelin* schlägt mit Chlorbarium nieder, zerlegt den gewaschenen Niederschlag mit überschüssiger Schwefelsäure, versetzt die Flüssigkeit mit Aetzkali und zerlegt das pectinsaure Kali mit Salzsäure u. s. w. — Die *Eigenschaften* dieser Säure sind: Sie erscheint trocken in durchsichtigen Lamellen; in kaltem Wasser ist sie kaum löslich, schwillt auch wenig darin auf, in heissem ist sie etwas löslicher. Beim Niederschlagen aus ihrer Verbindung mit Alkalien erscheint sie als eine farblose durchsichtige Gallerte, die säuerlich schmeckt und Lackmus röthet, auch jetzt in heissem Wasser löslicher ist. Säuren, die meisten Salze, Alkohol, Zucker u. s. w. schlagen sie als Gallerte nieder. Eine Auflösung von Pectinsäure in schwacher Kalilauge verliert bei anhaltendem Sieden ihre Fähigkeit, durch Säuren gallertartig gefällt zu werden (*Fremy*); es entsteht in diesem Fall eine neue Säure, welche *Fremy* entdeckt und *Metapectinsäure* genannt hat. — Ueberschüssige ätzende Alkalien verwandeln die Pectinsäure in der Hitze in Klesäure. (*Vauquelin*.) Mit Basen bildet sie die *pectinsauren Salze*. In reinen wässerigen Alkalien ist sie in der Wärme leicht löslich. Die Lösungen schmecken fade, nicht alkalisch, sind neutral; sie zerlegt selbst kohlensaure Alkalien und scheidet die Kohlensäure aus, Alkohol macht diese Lösung gallertartig gerinnen, auch ein Ueberschuss von Kali oder Natron macht die Lösung gerinnen, daher ein solcher bei ihrer Bereitung zu vermeiden ist. Ammoniak macht die Lösung nicht gerinnen. Die pectinsauren reinen Alkalien trocknen beim Verdampfen zu einer gummiähnlichen Masse aus, die in reinem Wasser unverändert löslich ist. Mit erdig alkalischen, erdigen und schweren Metallsalzen bilden sie unlösliche gallertartige Niederschläge. Die Pectinsäure hat überhaupt große Affinität zu den schweren Metallsalzen, vorzüglich zu Kupferoxid und Bleioxid. — *Braconnot* schlägt diese Säure vor zur Bereitung verschiedener Arten Pflanzen-Gelée; degn schon ein sehr geringer Theil ist hinreichend, Zuckersäfte u. s. w. zu gelatinisiren. Man nimmt sie zu diesem Zweck in Gallertform, wie sie beim Bereiten erhalten wird, mischt z. B. 1 Theil mit 3 Theilen reinem oder einem aromatischen Wasser, setzt wenig Kali- oder Natron-Lösung zu, bis alles flüssig ist, löst in der Flüssigkeit 3 Theile Zucker, etwas Citronenzucker u. s. w., färbt sie nach Belieben, und setzt ein wenig Salz- oder Schwefelsäure zu, worauf das Gemische beim Erkalten zu Gelée geseht. Auf diese Art können allerlei aromatische Gelée's bereitet werden. Diese Gallerte hat aber wenig Zusammenhang und zerfällt nach dem Gesehen in einzelne Stücke, daher sie keinen Eingang fand. — Auch gegen Vergiftung mit Blei- oder Kupferoxid-Salzen ist sie ein Gegenmittel, weil sie mit diesen Metalloxiden unlösliche Verbindungen bildet.

Metapectinsäure; entdeckt von *Fremy*. Wenn eine sehr verdünnte Auflösung von Pectinsäure, welche einen schwachen Ueberschuss von kautischem Kali enthält, so lange im Sieden erhalten wird, bis sie durch Säuren nicht mehr gallertartig gefällt wird, und man neutralisirt sie nun mit Essigsäure und vermischt sie mit essigsaurem Bleioxid, so erhält man einen weissen Niederschlag von metapectinsaurem Bleioxid, aus dem man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffsäure die Metapectinsäure erhält. Diese Säure entsteht ebenfalls durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Auflösung. Mit kohlensaurem Baryt neutralisirt bleibt in dieser Flüssigkeit metapectinsaurer Baryt gelöst, aus dem man die Metapectinsäure durch Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure darstellen kann. (*Fremy*.)

Die Metapectinsäure löst sich in Wasser und ist im trocknen Zustande

zerfließlich an der Luft, sie schmeckt entschieden sauer und bildet mit allen alkalischen Basen lösliche Salze, die nicht kristallisiren.

Ueber die Entstehung des Pectins hat *Fremy* einige interessante Versuche angestellt. Unreife, mit Wasser zerriebene Johannisbeeren gaben nach vollkommenem Auswaschen mit reinem Wasser, an siedendes Wasser keinen löslichen Bestandtheil ab. Wurde die Flüssigkeit nun mit etwas Weinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure angesäuert, so nahm die Flüssigkeit nach fortgesetztem Sieden eine sehr schleimige Beschaffenheit an und es hatte sich eine beträchtliche Menge Pectin gebildet.

Die Substanz der Zellen dieser Früchte scheint demnach eine Materie zu enthalten, die zu dem Pectin in einer ähnlichen Beziehung steht, wie in den Kartoffeln die stärkmehlartige Faser zu dem Amylon.

Bei allen Versuchen über Pectin und Pectinsäure ist übrigens außer Acht gelassen worden, dafs der ausgewaschene Brei von sauren Aepfeln und namentlich von Möhren (*Daucus carota*) beträchtliche Mengen Amylon enthält, welche in die Zusammensetzung des Pectins mit übergehen.

Ueber die Zusammensetzung des Pectins siehe Anhang.

Ueber die Zusammensetzung des Arabins, Schleims, Bassorins und Pectins.

Arabin. Nach den Untersuchungen von *Gay-Lussac & Thenard*, *Göbel* und *Berzelius* ist die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Arabins genau der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechend. Diese Formel ist die nämliche, wie die des Rohrzuckers. Nach *Guerin* und *Mulder* verliert das Senegal- und arabische Gummi bei 130° noch ein Atom Wasser, so dafs seine Zusammensetzung bei dieser Temperatur durch die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ ausgedrückt werden mufs. Ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt es (nach *Mulder*) in dem Bleioxid-Niederschlag. Die Bleioxid-Verbindung, bei 180° getrocknet, ist nach *Peligo*t nach der Formel $C_{12}H_{18}O_9 + 2PbO$ zusammengesetzt; allein nach der Untersuchung von *Mulder* enthält dieselbe in diesem Zustande ein durch die Hitze verändertes Gummi.

Schleim. Der aus *Lichen Carragheen*, *Leinsamen*, *Quittenkernen*, *Althäwurzeln*, *Symphytum* und *Salep* darstellbare Schleim giebt mit Bleiessig Niederschläge, deren Zusammensetzung von *Mulder* untersucht worden ist. Die mit Bleioxid verbundene organische Substanz enthält in 100 Theilen (nach dem früheren Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet)

	Schleim aus			
	a) <i>Lichen Carragheen.</i>	b) <i>Quitten.</i>	c) <i>Leinsamen.</i>	d) <i>Althäwurzeln.</i>
Kohlenstoff	45,17	45,43	45,93	46,00
Wasserstoff	4,88	5,12	5,23	4,96
Sauerstoff	49,95	49,45	48,84	49,04

Die Bleioxidverbindung von b) enthielt 57,83, von c) 59,77, von d) 75,4, von *Symphytum* 63,02 und von *Salepschleim* 55,51 Bleioxid.

Traganthschleim. Das Vorhandenseyn von Arabin in dem Traganth wird von *Mulder* durch die Analyse der Bleioxidverbindungen widerlegt. Der durch vier auf einander folgende wässrige Aufgüsse erhaltene Schleim lieferte mit Bleiessig vier Bleioxidverbindungen, welche einerlei organische Substanz enthielten:

	Analyse I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	45,14	45,10	44,80	44,78
Wasserstoff	5,35	5,10	5,30	5,21
Sauerstoff	49,51	49,80	49,90	50,01

Die angeführten Analysen beweisen, dafs die mit Schleim und Bassorin bezeichneten Materien ein gröfseres Verhältnifs von Sauerstoff ent-

halten, als wie nöthig wäre, um mit dem darin enthaltenen Wasserstoff Wasser zu bilden.

Pectin und Pectinsäure. Nach den Untersuchungen von *Regnault* giebt die aus weissen Rüben dargestellte Pectinsäure, wenn sie als Ammoniaksalz mit Silbersalzen vermischt wird, Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Eine dieser Verbindungen, welche 40,388 bis 41,017 p. c. Silberoxid enthielt, führt für die darin enthaltene Säure zu folgender Formel.

Formel der Pectinsäure nach *Regnault* im Silbersatz.

	berechnet	gefunden
C ₁₂	— 45,77	— 44,012 — 43,655
H ₁₄	— 4,36	— 4,695 — 4,626
O ₁₀	— 49,87	— 51,293 — 51,719

Die bei 140° getrocknete Pectinsäure gab: (*Regnault*)

	berechnet	gefunden
C ₁₂	— 43,32	— 43,31
H ₁₆	— 4,72	— 4,71
O ₁₁	— 51,96	— 52,08

Die Pectinsäure aus Möhren wurde von *Mulder* untersucht, sie besitzt nach demselben in freiem Zustande die nämliche Zusammensetzung wie in ihren Salzen. Die von ihm erhaltenen Resultate der Analyse führen zu folgender Formel:

	berechnet	freie Säure	Säure im Bleisalz	Säure im Kupfersalz.
C ₁₂	— 45,47	— 45,473	— 45,808	— 45,345
H ₁₆	— 4,95	— 5,270	— 5,150	— 5,214
O ₁₀	— 49,58	— 49,257	— 49,142	— 49,441

Der zerriebene Brei von Möhren enthält Amylon in den unzerrissenen Zellen eingeschlossen, welches bei der Behandlung mit Kalilauge aufgelöst wird und in alle Verbindungen der Pectinsäure mit übergeht. Hieraus erklärt sich vielleicht der grössere Gehalt an Wasserstoff. Dasselbe gilt für die Pectinsäure aus Aepfeln. Saure Aepfel lieferten *Mulder* eine Pectinsäure, welche 9,33 p. c. Asche (Kalk) enthielt. Die aus süßen Aepfeln hinterliess nach dem Einäschern 5,91 Kalk, die Säure aus weissen Rüben 3,32 Kalk, aus Möhren 4,17 Asche.

Die neueste Untersuchung von *Fremy* hat die Ungewissheit, in der wir uns über die wahre Anzahl der Atome in dem Pectin und der Pectinsäure befinden, nicht gehoben.

Eine Auflösung von Pectin lieferte mit essigsäurem Bleioxid Niederschläge von ungleichem Gehalt an Bleioxid. Eine dieser Verbindungen (mit 49,5 p. c. Bleioxid) war nach der Formel C₂₄ H₃₄ O₂₂ + 3PbO zusammengesetzt, eine andere Bleiverbindung enthielt 15,6 bis 16,5 p. c. und eine dritte 22,8 p. c. Bleioxid.

Die wässrige Auflösung des Pectins bringt nach *Fremy* anfänglich in Bleioxidsalzen keinen Niederschlag hervor, wird sie aber sich selbst eine Zeitlang überlassen, so erhält man damit in essigsäurem Bleioxid einen weissen Niederschlag, dessen Gehalt an Bleioxid zunimmt, wenn die Pectinauflösung längere Zeit vor der Fällung im Sieden erhalten wird.

Das von *Fremy* analysirte Silbersalz der Pectinsäure (mit 36,3 p. c. Silberoxid) ist nach der Formel C₁₄ H₂₀ O₁₃ + AgO zusammengesetzt. Ein Bleisalz derselben Säure (mit 30,5 p. c. Bleioxid) nach der Formel C₁₆ H₁₆ O₁₆ + PbO, ein zweites (mit 41,9 p. c. Bleioxid) nach der Formel C₁₁ H₁₄ O₁₀ + PbO.

Die empirische Formel der mit den Metalloxiden in diesen verschiedenen Verbindungen enthaltenen organischen Substanz ist nach *Fremy* C₁₂ H₁₇ O₁₁, was von dem Resultate *Regnault's* nur in einem Atom Wasser-

stoff differirt; die empirische Formel der Metapectinsäure ist (nach *Fremy*) die nämliche, wie die der Pectinsäure. Ein Bleisalz dieser Säure fand er nach der Formel $C_{18} H_{26} O_{16} + 2PbO$, ein zweites nach der Formel $C_{10} H_{18} O_{11} + 2PbO$ zusammengesetzt. In einer Anmerkung zu seinen Analysen bemerkt *Fremy*, daß er in mehreren Bleioxidverbindungen des Pectins und der Metapectinsäure weniger Wasserstoff (nämlich nur 4,4 p. c. anstatt 5,1 bis 5,2 p. c.) erhalten habe, übereinstimmend also mit *Regnault's* Analysen.

Fremy bediente sich zu seinen Analysen Pectin, was aus Aepfelsaft dargestellt war. Es ist nicht bemerkt, ob derselbe filtrirt worden war oder nicht, im gewöhnlichen Zustande enthält derselbe aufgeschlämmtes Amylon, ähnlich wie der Saft von Möhren.

Der Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung wegen glaubt sich *Mulder* nach seinen Analysen zu dem Schlusse berechtigt, daß die verschiedenen Arten Schleime identisch seyen mit Pectin oder Pectinsäure; er betrachtet sie als Verbindungen von Pectin oder Pectinsäure mit ungleichen Mengen alkalischer Basen, von welchen letzteren die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften abzuleiten seyen; allein weder Salapschleim noch Traganterschleim lassen sich in Pectinsäure überführen.

Die Untersuchungen über die verschiedenen Schleime müssen jedenfalls wieder aufgenommen werden, da man bis jetzt bei allen eine nie fehlende Einmischung einer stickstoffhaltigen Substanz übersehen hat. Leinsamenschleim, Salapschleim und Traganterschleim entwickeln beim Erwärmen mit Kalklauge eine bemerkbare Quantität Ammoniak.

Glycyrrhizin.

Synonyme: Süßholzzucker, *Glycion*, süßer Extractivstoff.

Von *Döbereiner* und *Berzelius* zuerst dargestellt. Findet sich in der Süßholzwurzel (*Glycyrrhiza glabra* und *echinata*). Zusammensetzung ist unbekant.

§. 263. Nach *Döbereiner* erhält man das Glycyrrhizin, indem der kalte Auszug der Süßholzwurzel so lange mit Zinnchlorür versetzt wird, als ein Niederschlag entsteht. Das gelbe Präcipitat wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit kochend heißem Weingeist von 0,85 spec. Gew. behandelt, heiß filtrirt und der Weingeist abdestillirt. *Berzelius* fällt den concentrirten Auszug der Wurzel mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag erst mit saurem, dann reinem Wasser aus, löst ihn in Weingeist, neutralisirt mit kohlen Säurem Kali, filtrirt und verdampft zur Trockne. *Robiquet* bedient sich zur Fällung der Essigsäure, und wäscht das gallertartige essigsäure Glycyrrhizin mit kaltem Wasser.

Das Glycyrrhizin ist eine hellbraune, glänzende, spröde Masse, schmeckt anhaltend süß und etwas kratzend. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, es quillt damit gallertartig auf, in heißem Wasser ist es leicht löslich und bildet beim Erkalten wieder eine Gallerte; es ist der geistigen Gährung unfähig. Durch Säuren und Metallsalze wird es käsig gefällt, mit Salpetersäure giebt es Kohlenstickstoffsäure. Gallustinktur fällt die wässerige Lösung nicht. In Alkohol ist es leicht, in Aether nicht löslich. Das Glycyrrhizin macht

den Hauptbestandtheil des Süßholzsafte (*succus Liquiritiae*) aus.

Abrus pectorius, eine westindische Pflanze, giebt einen ähnlichen Stoff wie Glycyrrhizin, der sich ebenso gegen Reagentien verhält, aber einen ziemlich bitteren, reizenden süßen Geschmack hat.

Der Süßstoff des Engelsüßs (*Polypodium vulgare*) scheint hierher zu gehören, nach *Desfosses* enthält er Sarcocollin.

Sarcocollin, *Fischleimsüßs*. Formel: $C_{22}H_{38}O_{10}$ (*Pelletier*), $C_{10}H_{64}O_{14}$ (*Johnston*). Von *Thomson* entdeckt. Schwitz aus einem Strauch in Persien und Arabien, *Penaea mucronata*, aus und kommt in kleinen Körnern zu uns, die *Sarcacolla* heißen. *Darstellung*: Die *Sarcacolla* wird zur Entfernung des Harzes mit Aether ausgezogen, und absoluter Alkohol nimmt das *Sarcocollin* auf, aus dem es durch Verdampfen abgeschieden wird (*Thomson*.) Es ist eine bräunlichweiße gummiähnliche Masse, süßlich bitter. Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure. Gallustinktur giebt einen reichlichen gelblichen Niederschlag, nicht aber Gallusinfusion oder Gallussäure. Wird gefällt durch mit Essigsäure versetzte Bleizuckerlösung, aber nicht von essigsäurem oder salpetersäurem Bleioxid, auch nicht von Actzsublimat, Silber-, Zink- oder Kupferlösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und färbt es dunkel. (*Thomson*.)

Johnston hat in neuester Zeit die *Sarcocolla* untersucht, und den Rückstand nach dem Verdampfen des Alkohols nur bei 60° getrocknet, mit 3 Atomen Wasser in Verbindung gefunden; ferner, daß er durch Basen in mehrere nicht untersuchte organische Verbindungen zerlegt wird. Die alkoholische Lösung derselben giebt mit neutralem essigsäurem Bleioxid ein Salz, dessen Säure $= C_{40}H_{50}O_{16}$; mit Ammoniak entsteht noch ein anderes Salz, das nicht näher untersucht ist. Ferner hat er den in Wasser löslichen Bestandtheil der rohen *Sarcocolla* untersucht und mehrere Salze bekommen, die noch nicht näher untersucht sind.

Pflanzenfaser, Holzfaser.

§. 264. Das feste Gerippe der Pflanzen, von allen durch heißes Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten alkalischen Laugen und Säuren ausziehbaren Theilen befreit, bezeichnet man mit *Pflanzenfaser*, bei den Holzpflanzen mit *Holzfaser*, (*Lignin*). Sie stellt eine feste, farblose, undurchsichtige, geschmack- und geruchlose, in den genannten Lösungsmitteln unlösliche Substanz dar, welche vollkommen trocken die Electricität nicht leitet, im Durchschnitt von 1,5 spec. Gewicht. In ihren weiteren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich die Pflanzenfaser je nach ihrem Vorkommen in den Pflanzentheilen; sie ist entweder sehr hart und dicht (*wie die Samenschalen von Nüssen, Steinobst etc.*) oder fasrig zähe und äußerst biegsam (*Hanf, Flachs, Baumwolle*).

Nach den Analysen von *Prout* wird die Zusammensetzung der reinen Holzfaser von Weidenholz und Buxbaumholz, bei $150-177^{\circ}$ getrocknet, sehr nahe durch die Formel $C_{12}H_{16}O_9$ ausgedrückt. Die des Eichenholzes nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol, nach *Gay-Lussac* und *Thenard* durch die Formel $C_{36}H_{44}O_{22}$. Die Zusammensetzung der Holzfaser des Buchenholzes (*Fagus sylvatica*) steht nach *Gay-L. & Th.* in der Mitte zwischen beiden Formeln. Nach allen Analysen enthält die Holzfaser Kohlenstoff und die Elemente des Wassers.

Herzig machte die Beobachtung, daß die meisten Holzpflanzen in ihren Poren *Stärkmehl* in rundlichen grauen Körnchen enthalten, was sich aus feinen Sägespänen durch Auswaschen auf einem feinen Siebe mit Wasser erhalten läßt. (Aus dem Fichtensplint ist von *Berzelius* schon früher Stärkmehl dargestellt worden, was aus der wässerigen Abkochung durch Säuren in gallertartigen Klumpen von grauer Farbe gefällt wird.)

Nach den neuesten Untersuchungen von *Payen* und *Schleiden* besteht das Holz aus zwei in ihrer Zusammensetzung abweichenden Bestandtheilen. Aus dem einen besteht die eigentliche Pflanzen-(Holz-) Zelle, der andere füllt die Zelle aus oder bildet Ablagerungen auf den Zellenwänden von ungleicher Dicke. Die eigentliche Zellensubstanz nennt *Payen Cellulose*, die Ausfüllungen *Lignin*. Bringt man Sägespäne von Buchenholz in Berührung mit starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, so zeigen die beiden Holzbestandtheile ein ungleiches Verhalten. In Salpetersäure löst sich nach *Payen* die Zellensubstanz nicht auf, wohl aber das *Lignin*. In conc. Schwefelsäure wird die Zellensubstanz leicht und ohne Schwärzung aufgenommen, wobei es in Dextrin übergeht. Nach *Payen* enthält die Zellensubstanz die nämlichen Verhältnisse von Elementen wie das Stärkmehl, während das *Lignin* (die Ausfüllungen in und die Ablagerungen auf den Zellen) nach der Formel $C_{55} H_{48} O_{20}$ zusammengesetzt ist.

Schleiden beobachtete (1838), daß die weiche gallertartige, dem Pflanzenschleim ähnliche Wandung neugebildeter Pflanzenzellen allmählich erhärtet und ihr Vermögen, schleimartig im Wasser aufzuquellen, verliert. Nach der völligen Ausbildung der Zelle verdickt sich ihre Wandung durch secundäre Ablagerungen. Die gebildeten Zellen mit ihren Ablagerungen unterscheiden sich in Bastzellen, Gefäßen, Holz, bei denen die Längendimensionen vorherrschen, und in Parenchym, bei dem keine Dimension vorherrscht.

Mit Iodtinktur in Berührung wird die primäre Zellenwand nicht gefärbt, die Ablagerungen färben sich hingegen gelb, was auf eine Ungleichheit deutet. Mit Kalilauge eine Zeitlang im Sieden erhalten oder mit Schwefelsäure befeuchtet geht die Ablagerung in eine Substanz über, die, wie Stärkmehl, durch Iod eine indigblaue Farbe erhält.

Baumwolle, Leinwand, Papier mit Schwefelsäure (3 Schwefelsäure, 1 Wasser) befeuchtet, verwandeln sich in eine zähe klebrige, wenig gefärbte Masse, welche nach 24 Stunden sich größtentheils im Wasser löst. (Siehe Seite 667 über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser.) Die Auflösung in kaltem Wasser enthält einen Körper, der sich dem Dextrin gleich verhält, insofern er, in der sauren Flüssigkeit eine Zeitlang erwärmt, in Traubenzucker übergeht. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die genannten Substanzen entsteht noch ein leicht veränderliches Produkt, welches Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure in chemischer Verbindung mit einer organischen Substanz enthält und an Kalk oder Baryt gebunden in der Flüssigkeit, die man damit neutralisirt hat, zurückbleibt. (*Braconnot*.)

Erhitzt man Leinwand oder Papier mit schwefelsäurehaltigem Wasser in dem papinischen Digeste, so wird ein kleiner Theil löslich und in Traubenzucker verwandelt; *L. Gmelin*. (Man vergleiche übrigens über die Verwandlung der Holzfaser in Amylon Seite 655.)

Mit Salpetersäure und mäßig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zertheilt sich Leinwand in einen zarten stärkmehlähnlichen Brei, welcher in Wasser nicht merklich löslich und nach der Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$ zusammengesetzt ist (*Payen, Hofmann, Braconnot*). Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Holz verkohlt, unter Bildung von schwefliger Säure, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser.

Aehnlich wie mit Iod verbindet sich die Holzfaser mit Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxid, essigsaurem Eisenoxid unter partieller Zersetzung dieser Metallsalze, sowie mit Thonerdehydrat, Eisenoxid und vielen Farbstoffen.

In trockner Luft erhält sich das Holz Jahrhunderte lang ohne Veränderung, ebenso unter Wasser bei Abschlufs der Luft. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit geht es hingegen in Fäulnis und Verwesung über, es verliert nach und nach allen Zusammenhang und verwandelt sich in eine braune oder weisse, in feuchtem Zustand phosphorescirende zerreibliche Materie. $\frac{1}{2}$ Unze Eichenholzspäne mit Wasser befeuchtet verwandeln in 5 Wochen 10 Kubikzoll Sauerstoffgas in ebensoviel kohlen-saures Gas, ohne Aenderung des Volums der Luft; nach dem Trocknen nimmt ihr Gewicht um 15 Gran ab, sie überziehen sich mit einer braunen Rinde, welche nach dem Verkohlen $20\frac{1}{2}$ p. c. Kohle hinterläßt, während das Holz für sich nur 17,5 p. c. gab. Befeuchtete Holzspäne geben an Wasser, beim Auskochen, eine lösliche organische Materie ab, die sich bei neuem Aussetzen an die Luft ohne Aufhören wieder erzeugt. Beim Abschlufs der Luft entwickeln feuchte Holzspäne kohlen-saures Gas und zerfallen in eine weisliche zerreibliche Substanz, die beim Verkohlen nur 16 p. c. Kohle hinterläßt. (*Saussure*.) Feuchte Leinwand, in Haufen zusammenliegend, erhitzt sich unter Gasentwicklung, sie verwandelt sich in eine weiche, leicht zertheilbare, weisse Masse (Papiermasse).

Das mit Wasser von allen löslichen Theilen befreite Holz erleidet den Procefs der Fäulnis, Verwesung oder Vermoderung weit langsamer als das frische Holz; Berührung mit Alkalien erhöht seine Verwesungsfähigkeit. Das frische Holz enthält im Saft stickstoffhaltige Substanzen, welche leicht in Fäulnis übergehen und ihren Zustand der Zersetzung auf die Holzfaser übertragen; es enthält Kali, Natron und Kalk in Verbindung mit organischen Säuren, welche durch Verwesung zerstört werden; durch den Contact der gebildeten kohlen-sauren Alkalien mit der Holzfaser nimmt ihr Vermögen, Sauerstoff anzuziehen, zu. Das mit Wasser völlig ausge-laugte, oder mit den oben erwähnten Metallsalzen getränkte Holz verändert sich weit langsamer oder verliert seine Fähigkeit zu faulen völlig.

Holzschwefelsäure (*Acidum vegeto-sulphuricum*).

Von *Braconnot* entdeckt. — Sägespäne, oder Leinenlumpen werden mit Schwefelsäure befeuchtet, in einem Porcellanmörser zu einem gleichförmigen Brei zerrieben, nach Zusatz von Wasser die freie Säure dann mit kohlen-saurem Bleioxid oder Baryterde gesättigt, die Flüssigkeit filtrirt und das Blei mit Schwefelwasserstoff oder die Baryterde durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure entfernt. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Alkohol behandelt. Der Alkohol scheidet gebildetes Dextrin ab und löst Zucker und die freie Säure. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der zurückbleibende Syrup mit Aether geschüttelt, dieser löst die Säure und läßt den Zucker ungelöst zurück. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die Holzschwefelsäure zurück.

Die Holzschwefelsäure ist ungefärbt, scharf sauer, fast ätzend, nicht kristallisirbar, zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Bei einer $+20^{\circ}$ übersteigenden Temperatur färbt sie sich braun, bei $+100^{\circ}$ zersetzt sie sich, schwärzt sich und setzt beim Verdünnen eine koblige Substanz ab; die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und fällt Barytsalze. Ueber $+100^{\circ}$ entwickelt sich schweflige Säure. Sie giebt mit allen Basen leicht lösliche Salze; sie fällt weder Chlorbarium noch Bleiessig; das Baryt- und Bleisalz ist leicht löslich, sie sind nicht kristallisirbar und trocknen zu einer gummiartigen Materie ein. Die meisten Salze sind zerfließlich und in Alkohol unlöslich. Die Salze mit alkalischer Basis geben bei gelindem Erhitzen in Destillationsgefäßen schweflige Säure und lassen ein mit Kohle gemengtes neutrales schwefelsaures Salz zurück.

Mit der Substanz der Holzfaser (*Cellulose*) scheint das Mark gewisser Pflanzen, namentlich das Hollundermark, Sonnenblumenmark, in einer bestimmten Beziehung zu stehen, die Substanz der Rinden hingegen wesent-

lich abzuweichen. Das mit Wasser und Alkohol ausgezogene Mark der Sonnenblume und des Hollunders bezeichnet *John* mit *Medullin*; es ist in Wasser, Alkohol, wässrigen Alkalien, Aether und Oelen nicht löslich; durch concentrirte Schwefelsäure wird es verkohlt, durch die Einwirkung der Salpetersäure erhält man damit die Produkte der Oxidation der Holzfasern, namentlich Oxalsäure, keine Korksäure. Bei der trocknen Destillation des Hollundermarks erhielt *Link* stickstofffreie Produkte, bei der des Sonnenblumenmarks bekam *John* Ammoniak.

Der Hauptbestandtheil des Korks (der äußeren Rinde von *Quercus suber*) und wahrscheinlich vieler andern Rinden, das *Suberin*, ist vorzüglich von *Chevrel* untersucht worden. Der rohe Kork verliert durch Auskochen mit Wasser und Alkohol 0,3 von seinem Gewicht und hinterläßt 0,7 Suberin von röthlichgrauer Farbe, ohne Aenderung der Form und physikalischen Beschaffenheit. Bei der trocknen Destillation liefert das Suberin im Rückstand 0,25 p. c. Kohle und giebt ein sehr saures Wasser, gefärbte brenzliche Öle und eine eigenthümliche kristallisirende, schmelzbare, fettähnliche, in der Hitze flüchtige, in Alkohol und Kali wenig lösliche Materie. Durch Behandlung mit Salpetersäure 1 p. c. einer weissen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Materie, 10 p. c. eines harzähnlichen Körpers, 22,4 Korksäure, 7,6 kristallisirte Oxalsäure, ferner im Rückstand Ammoniak und eine gelbe bittere Substanz. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt den Kork und liefert damit kein Gummi. (*Vogel*.)

Der Hauptbestandtheil der Tannen- und Fichtenrinde, sowie der Rinde anderer Bäume, ist, bis auf die Eichen-, Zimmt- und Chinaerde, bis jetzt einer näheren Untersuchung nicht unterworfen worden. Tanneurinde giebt an heißen Aether eine wachsartige kristallisirbare Substanz und an kochenden Alkohol eine große Menge einer dem Catechu ähnlichen Substanz ab, die aus der concentrirten Lösung beim Erkalten sich gallertartig absetzt, sie löst sich in siedendem Wasser und geht mit Metalloxiden, namentlich mit Bleioxid, Verbindungen ein. (*Genth*.)

Der feste Bestandtheil der Schwämme (das Fungin) ist ziemlich reich an Stickstoff, er wird unter den stickstoffhaltigen neutralen Bestandtheilen der Pflanzen abgehandelt werden.

Zersetzungsprodukte der Pflanzen in dem Verwesungs- und Fäulnißproceß.

Durch den Einfluß der Atmosphäre und der Feuchtigkeit erleiden die Pflanzen und Pflanzentheile eine Veränderung in ihrer Form und Beschaffenheit, sie verlieren ihren Zusammenhang und verwandeln sich in braune oder weisse zerreibliche Materien, welche in größerem oder geringerem Grade die Fähigkeit behalten, in feuchtem Zustande in Berührung mit Luft den Sauerstoff dieser Luft in ein ihm gleiches Volumen Kohlensäure zu verwandeln. Das braune faule Holz in dem Innern von alten Eichen oder Ulmen bietet eine dieser Substanzen in ihrem reinsten Zustande dar.

Die organischen Bestandtheile der Garten- und Ackererde sind durch Fäulniß der Ueberreste von Vegetabilien entstanden, die sich früher auf diesem Boden entwickelt hatten. Die Erde, welche reich an diesen Ueberresten ist, bezeichnet man gewöhnlich mit *Dammerde*; sie verdankt diesen Ueberresten die Fähigkeit, ähnlich wie das faule Holz, den Sauerstoff der umgebenden Luft, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, in Kohlensäure zu verwandeln.

Die Torf- und Braunkohlenlager enthalten die Ueberreste früherer Vegetationen, von denen sich a priori voraussetzen läßt, daß sie ähnliche Veränderungen erlitten haben müssen, wiewohl sie der Luft nicht in demselben Grade zugänglich waren, wie diejenigen, welche die Oberfläche der Erde bedecken.

Zuletzt hat man in manchen Quellwassern organische Bestandtheile aufgefunden, deren Ursprung sich ebenfalls nur auf Fäulnißprocesse von Pflanzenstoffen zurückführen läßt.

Die Zusammensetzung des braunen faulen Holzes ist wahrscheinlich je nach dem Zustande der Zersetzung, in dem es sich befindet, nach der Zeit, in welcher es dem Zersetzungsproceß ausgesetzt war, und der Menge von Feuchtigkeit, die dabei mitgewirkt hat, verschieden; dasselbe muß von den verschiedenen Arten Braunkohlen vorausgesetzt werden, die in ihrer Zusammensetzung schon der Lage nach von einander abweichen. Aus den oberen Lagen genommen, führt ihre Analyse auf andere quantitative Verhältnisse, wie die unteren Lagen, welche dem Einfluß der Luft minder ausgesetzt sind.

In den Braunkohlenlagern, sowie in Torflagern, gehen fortwährend Veränderungen vor sich, in deren Folge Kohlensäure in Gasform frei wird, welche die Luft in den Gruben unathembar macht; in der Nähe dieser Lager finden sich häufig Quellen von kohlenurem Gas, oder an Kohlensäure sehr reiche Mineralquellen, deren Kohlensäure höchst wahrscheinlich von den Braunkohlen- und Torflagern geliefert wird. Die Kohlensäure dieser Gas- oder Mineralquellen ist stets frei von Stickgas, in den Gruben ist sie zuweilen begleitet von brennbarem Gas; sie entsteht offenbar in Folge von Veränderungen, an denen der Sauerstoff der Luft keinen Antheil nimmt. Wäre in der That diese Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet, so müßte sie begleitet seyn von dem Stickgas der atmosphärischen Luft. (Die Kohlensäurequellen in vulkanischen Gegenden haben wahrscheinlich einen andern Ursprung.)

Nach den Untersuchungen von *Will* und *Meyer* gab a) vermodertes Eichenholz aus dem Innern eines hohlen Eichenstammes von dunkelbrauner Farbe, β) von lichtbrauner Farbe und einem andern Eichbaum

	a	—	β
Kohlenstoff	56,212		53,36
Wasser	43,789		46,44

Ferner zeigte sich zusammengesetzt a) weißes faules Holz aus einem Eichstamm, b) harzfreie Braunkohle von Laubach mit deutlicher Holzstruktur, c) Braunkohle von Ringkuhl, obere Schicht, d) von derselben Kohle mittlere Schicht, in 100 Theilen:

	a	b	c	d
Kohlenstoff	47,11—48,14	— 57,28	— 63,83—62,60	— 65,40—64,01
Wasserstoff	3,31—6,06	— 6,03	— 4,80—5,02	— 4,75—4,76
Sauerstoff	45,31—44,43	— 36,10	— 25,44—26,52	
Asche	1,27—1,37	— 0,59	— 5,86—5,86	

Vergleicht man diese Verhältnisse mit der Zusammensetzung des gesunden, von allen in Wasser und Weingeist löslichen Bestandtheilen befreiten Eichenholzes und sucht eine gemeinschaftliche Formel auf, durch welche die vor sich gegangenen Veränderungen ausdrückbar sind, so ergibt sich für das gesunde Eichenholz (A) nach der Analyse von *Thenard* und *Gay-Lussac* die Formel:

A	$C_{56} H_{44} O_{22}$
für α	$C_{55} H_{40} O_{20}$
„ β	$C_{54} H_{36} O_{18}$
„ a	$C_{53} H_{34} O_{14}$
„ b	$C_{55} H_{42} O_{16}$
„ c	$C_{52} H_{50} O_9$

Man kann sich α) entstanden denken aus A durch Hinzutreten von 2 At. Sauerstoff aus der Luft und durch Abscheidung von 2 At. Wasser und 1 At. Kohlensäure.

Ebenso β) durch Hinzutreten von 4 At. Sauerstoff zu A und Abscheidung von 4 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure.

Ebenso a) durch Hinzutreten von 3 At. Sauerstoff und 5 At. Wasser unter Abscheidung von 3 At. Kohlensäure.

Ferner b) durch Hinzutreten von 1 At. Sauerstoff unter Abscheidung von 1 At. Wasser und 3 At. Kohlensäure.

Zuletzt c) durch Hinzutreten von 2 At. Sauerstoff unter Abscheidung von 4 At. Kohlensäure und 7 At. Wasser.

Zersetzungsprodukte der in den Braunkohlen, dem Torf und der Dammerde vorkommenden verfaulten und verwesenen Pflanzenüberreste durch Alkalien.

Das verfaulte Holz, sowie die Dammerde, die Braunkohlen und der Torf geben an kaltes destillirtes Wasser keine gefärbten löslichen Bestandtheile ab. Mit kohlensauren oder ätzenden alkalischen Laugen behandelt, entstehen dunkelbraune Auflösungen, welche durch Mineralsäuren in braunen, meistens gallertartigen Flocken gefällt werden.

Frisch aus alkalischen Lösungen gefällt, löst sich der Niederschlag, sobald alle Säure durch Waschen entfernt ist, in reinem Wasser zu einer braunen Flüssigkeit auf; an der Luft getrocknet verliert er hingegen diese Fähigkeit. Die wässrige braune Lösung verliert, an der Luft stehend, ihre braune Farbe, sie absorbiert Sauerstoff, es entsteht ein brauner oder schwarzer Absatz und in dem Wasser findet man freie Kohlensäure. Ein ähnliches Verhalten zeigen ihre alkalischen Lösungen.

Der durch Behandlung von faulem Holze mit Alkalien und durch Fällung mit Säuren erhaltene Niederschlag besitzt die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, welche dem faulen Holz für sich abgeht; er neutralisirt die Alkalien vollständig. Werden diese sehr löslichen Verbindungen mit Erd- und Metallsalzen vermischt, so entstehen braungefärbte Niederschläge.

Man hat dieser Materie den Namen *Ulm*, *Ulmensäure*, *Humus*, *Humussäure*, *Gein*, *Geinsäure*, *Humin*, *Huminsäure* gegeben. Die Chemiker sind darüber einverstanden, daß der in Alkalien lösliche, durch Säuren fällbare und das Lackmus röthende Körper, welcher die Namen *Ulmensäure*, *Huminsäure*, *Geinsäure*, *Humussäure* trägt, durch die Einwirkung des Alkali's auf die Pflanzenüberreste erzeugt wird, und in dem Zustande, in dem man ihn erhält, nicht fertig gebildet darin enthalten ist. *Berzelius* sagt darüber in seinem Handbuch Bd. VIII. S. 388: „In dem Zustande, in welchem die Huminsäure in der Erde vorkommt, scheint sie ein völlig neutraler Körper zu seyn, sie reagirt weder als Säure noch als Alkali, und läßt das Lackmuspapier unverändert.“ Die unlösliche braune Materie, aus welcher die Huminsäure durch die Einwirkung der Alkalien gebildet wird, bezeichnet *Berzelius* mit *Humin* (*Humus*, *Gein*, *Ulm*); es ist dies also eine hypothetische Materie, von der man annimmt, daß sie in der Fäulnis und Verwesung von Pflanzen und Pflanzentheilen gebildet werde; für sich ist sie nicht bekannt und ihre Existenz keineswegs motivirt.

Die abgestorbenen Pflanzen und Pflanzentheile erleiden unter dem Einfluß der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine unausgesetzte Veränderung. Bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff verschwinden sie zuletzt völlig, und ihre Bestandtheile kehren in die Atmosphäre zurück in der Form von Kohlensäure, Ammoniak und Wasser. Dieser Oxidationsproceß (Verwesung) wird aufgehalten durch Mangel an Feuchtigkeit, er wird befördert durch Contact mit Alkalien und alkalischen Erden. Alle mit *Humin*, *Gein*, *Humus* etc. bezeichneten Stoffe sind Theile von Pflanzen in ihren verschiedenen Stadien der Verwesung; als für sich bestehende eigenthümliche Körper können sie nicht betrachtet werden; die aus ihnen durch Behandlung mit Säuren und Alkalien darstellbaren Stoffe sind als solche nicht darin enthalten, sondern Produkte einer neuen Umsetzung oder Veränderung durch die einwirkenden Körper.

Aus dem nach vorhergegangener Ausziehung von Torf, von faulem Weidenholz und Dammerde mit Wasser und Alkohol bleibenden Rückstand

erhielt *Mulder* bei Behandlung mit kohlensaurem Natron und Fällung mit Schwefelsäure einen in reinem Wasser völlig löslichen gallertartigen Niederschlag, welcher, nach Entfernung der Mineralsäure durch Waschen, getrocknet und analysirt wurde. Die Zusammensetzung desselben war folgende:

	a	b	c	d	e
Kohlenstoff	60,13	62,19	59,06	57,37	57,54
Wasserstoff	4,74	4,51	4,96	4,43	4,71
Stickstoff	3,61	0,00	2,80	3,23	6,87
Sauerstoff	31,52	33,30	33,18	34,95	30,98
	f	g	h	i	
Kohlenstoff	57,16	59,09	57,87	55,18	
Wasserstoff	5,38	5,12	4,98	5,00	
Stickstoff	6,11	3,63	3,52	2,35	
Sauerstoff	31,35	32,16	33,53	37,47	

Die Substanz der Analyse a) war aus Harlemer Torf, b) aus friesischem Torf, c) aus faulem Weidenholz, d) aus Dammerde eines Baumgartens, e) aus Dammerde eines Gemüsegartens, f) aus Dammerde einer Wiese, g) aus einem Boden, auf welchem Eichen wachsen, h) aus einem Garten mit Johannisbeersträuchern, i) aus Bohnenland.

Diese Materien hinterließen, mit Ausnahme von a b c, nach dem Verbrennen eine gewisse Quantität Asche (d 5—6 p. c.), (e 2,0 p. c.), (f 3,2 p. c.), (g 12,5 p. c.), (h 6,2 p. c.), (i 22,8 p. c.). Vor der Verbrennung wurden sie bei 140° getrocknet.

Aus den in der Analyse erhaltenen Zahlen entwickelt *Mulder* folgende Formeln:

- a) $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 4H_2 O$
 - b) $C_{40} H_{28} O_{12} + 4H_2 O$
 - c) $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5H_2 O$
 - d u. e) $C_{40} H_{24} O_{14} + N_2 H_6 + 4H_2 O$
 - f) $C_{40} H_{24} O_{12} + 2N_2 H_6 + 5H_2 O$
 - g) $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5H_2 O$
 - h) $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 6H_2 O$
- für i) giebt *Mulder* keine Formel.

Wie man leicht bemerkt, lassen sich diese Niederschläge als Verbindungen von Ammoniak betrachten mit Wasser und drei von einander in ihrer Zusammensetzung abweichenden Stoffen, welche *Mulder* mit Säure aus der Dammerde, Huminsäure und Ulmiasäure bezeichnet.

Säure aus der Dammerde	$C_{40} H_{24} O_{14}$
Huminsäure	$C_{40} H_{24} O_{12}$
Ulmiasäure	$C_{40} H_{28} O_{12}$

Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zucker entsteht eine gewisse Anzahl von Zersetzungsprodukten, die in ihrer Beschaffenheit und Verhalten den aus den Pflanzenüberresten dargestellten Körpern ähnlich sind. *Mulder*, der diese Materien einer Untersuchung unterwarf, hält beide Klassen von Verbindungen für identisch; allein die Vergleichung der Analysen beider zeigt, daß sie wesentlich von einander verschieden sind.

Das von *Mulder* aus dem Zersetzungsprodukte des Zuckers dargestellte huminsäure Ammoniak und die aus dem faulen Weidenholze erhaltene Materie (Analyse c), welche *Mulder* mit demselben Namen bezeichnet, lieferten in der Analyse:

	aus Zucker	aus faulem Weidenholz
Kohlenstoff	64,58	59,06
Wasserstoff	4,22	4,96
Stickstoff	3,74	2,80
Sauerstoff	27,47	33,18

Die erstere entspricht sehr nahe der Formel $C_{40} H_{32} N_2 O_{15}$
 die andere $C_{40} H_{40} N_2 O_{17}$

Mulder spaltet diese Formeln in folgende:

huminsaures Ammoniak aus Zucker $C_{20} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + H_2 O$
 do. aus Weidenholz $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5H_2 O$

Die letztere Substanz enthält mithin die Elemente von 4 At. Wasser mehr als die andere, und da beide bei gleichen Temperaturen (140°) getrocknet worden waren, so können sie nicht als identisch angesehen werden.

Nach den Analysen *Herrmann's* ist der braune gelatinöse Körper, der aus einer Abkochung von faulem Holz mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, nach der Formel $C_{70} H_{70} O_{23} N_7$ zusammengesetzt. Die Analyse gab 58,53 Kohlenstoff, 5,22 Wasserstoff, 29,98 Sauerstoff, 6,47 Stickstoff. Man sieht leicht, daß es ganz von Zufälligkeiten abhängig betrachtet werden muß, wenn zwei Analytiker die nämlichen Resultate von zwei auf gleiche Weise aus faulem Holze oder aus Dammerde dargestellten Materien erhalten, welche in ungleichen Zeiten den Einflüssen der Witterung ausgesetzt gewesen sind. Als das bemerkenswertheste Resultat geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß die faule Pflanzensubstanz Ammoniak in einer sehr innigen Verbindung enthält, und es ist äußerst wahrscheinlich, daß gerade in der Fähigkeit derselben, Ammoniak aus der Luft anzuziehen und mit großer Kraft zurückzuhalten, der ausgezeichnet günstige Einfluss beruht, den diese Materien auf die Vegetation ausüben. Der Rückstand, welcher nach Behandlung des faulen Holzes mit kohlen-sauren Alkalien bleibt, ist nach *Herrmann* an Stickstoff noch reicher wie der lösliche Theil desselben. *Herrmann* nennt diesen Rückstand, der noch Holzstruktur zeigt, *Nitrolin*; er fand darin 57,20 Kohlenstoff, 6,32 Wasserstoff, 24,28 Sauerstoff, 12,20 Stickstoff. Diese Zusammensetzung ist höchst unwahrscheinlich; wäre sie richtig, so gäbe dieser Körper ein sehr geeignetes Material zur Salmiakfabrikation ab.

Humusextract nennt *Herrmann* den in Alkalien und Wasser löslichen Bestandtheil des faulen Holzes, welcher nach der Fällung der alkalischen Abkochung desselben durch Salpetersäure in der gelb oder braungelb gefärbten Flüssigkeit zurückbleibt; er löst sich nach demselben Chemiker in Aether und Alkohol; allein durch beide Lösungsmittel läßt er sich direct aus faulem Holze nicht darstellen, und er hat sonach als Zersetzungsprodukt nicht das geringste Interesse.

Der Stickstoffgehalt der von *Herrmann* analysirten Materien stammt nach ihm von dem Stickgas der Atmosphäre; es ist diefs eine Voraussetzung, wie es viele giebt, die nämlich erfunden werden, wenn man die Beweisführung über die Ursache einer Erscheinung schuldig bleiben will.

Torfsäure nennt *Herrmann* den Bestandtheil des Torfs, von welchem seine saure Reaction abhängig ist; sie ist auch in der Ackererde enthalten. Um die Torfsäure rein zu erhalten, ist ein Material nöthig, was weder Holzhumussäure noch Ackersäure enthält. *Herrmann* war so glücklich, es aus dem Gouvernement Nichei Nowgorod in einer Ackererde und in einem Torf bei Moskau zu erhalten. Da diese Substanz, welche die Haupteigenschaften der braunen Materie aus dem faulen Holze besitzt, vielleicht von derselben Zusammensetzung nicht mehr vorkommt, so begnügte ich mich, die von ihm in der Analyse erhaltenen Zahlen anzuführen. 100 Theile enthielten: Kohlenstoff 63,10—63,0, Wasserstoff 4,31—4,11, Stickstoff 7,73—8,02, Sauerstoff 24,96—24,87. Die aus Tula'scher Ackererde durch kohlen-saure Alkalien ausziehbare braune Materie (*Ackersäure*) fand *Herrmann* in 100 Theilen aus 62,905 Kohlenstoff, 4,311 Wasserstoff, 5,400 Stickstoff, 27,384 Sauerstoff, die Sibirische *Ackersäure* aus 62,57 Kohlenstoff, 4,80 Wasserstoff, 15,0 Stickstoff und 17,63 Sauerstoff zusammengesetzt. Was durch die organische Elementaranalyse von dergleichen Stoffen eigentlich bezweckt werden soll, ist schwer einzusehen.

Quellsäure (*Acidum crenicum*).

Diese Säure ist von *Berzelius* im *Portlawasser*, einer Mineralquelle in Schweden, entdeckt worden. — Sie findet sich höchst wahrscheinlich in den meisten Mineralquellen und war bisher im unreinen Zustande unter dem Namen *Extractivstoff* des *Mineralwassers* bekannt; ferner findet sie sich in vermodertem Holz. Sie ist wohl Produkt der Zerstörung organischer Körper.

§. 265. Man erhält die Quellsäure nach *Berzelius* am leichtesten aus dem ockerigen Absatz eisenhaltiger Quellen (auch aus Sumpferzen und Raseneisenstein), indem man diesen Ocker mit Aetzkalkilauge so lange kocht, bis der Absatz eine flockige Beschaffenheit angenommen hat und die Flüssigkeit leicht filtrirt werden kann. Das dunkelbraune Filtrat sättigt man mit Essigsäure, und setzt ein wenig im Ueberschuss zu, versetzt dann die Auflösung so lange mit essigsaurem Kupferoxid, als ein brauner Niederschlag entsteht (ist der Niederschlag weifs, so mufs mehr Essigsäure zugesetzt werden), filtrirt dann und setzt zum Filtrat kohlen-saures Ammoniak etwas im Ueberschuss, setzt hierauf wieder essigsaures Kupferoxid zu, so lange ein weifsgrünlicher Niederschlag entsteht, welcher, wohl gewaschen, in Wasser vertheilt, durch hydrothionsaures Gas zerlegt wird; das Filtrat wird unter der Luftpumpe abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, die klare Lösung wieder unter der Luftpumpe verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, der Lösung so lange Bleizucker zugesetzt, als ein bräunlicher Niederschlag entsteht, dann filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der in Wasser vertheilte gelbliche Niederschlag mit Hydrothionsäure zerlegt und das Filtrat wieder unter der Luftpumpe verdampft. (Diese Operationen haben zum Zweck, die Quellsäure von allen fremden Salzen, besonders auch der nachher zu erwähnenden braunen Säure zu befreien, und sie selbst vor Veränderung durch den Luftzutritt zu schützen.) — Die *Eigenschaften* der Quellsäure sind: Sie bildet, völlig trocken, eine gelbe durchsichtige, nicht kristallinische, aber viele Sprünge zeigende Masse; ist geruchlos, schmeckt erst stechend und sauer, dann adstringirend, röthet stark Lackmus. Durch Hitze wird sie zerstört. (Nach der Angabe von *Herrmann* drückt die Formel $C_7 H_{16} NO_6$ die Zusammensetzung der Quellsäure aus, in 100 Theilen gefunden 40,24 Kohlenstoff, 7,69 Wasserstoff, 7,50 Stickstoff und 44,57 Sauerstoff.) — Die Quellsäure ist in jedem Verhältnifs in Wasser und Weingeist löslich, die wässerige Lösung schmeckt rein adstringirend, nicht sauer. — Mit Basen bildet sie die *quellsauren Salze*. Die quellsauren Alkalien sind extractähnliche, in Wasser leichtlösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Verbindungen. Mit Bleioxid giebt sie ein gelbliches, mit Kupferoxid ein weifslichgrünes, in Wasser unlösliches Salz (s. o.), mit Eisenoxidul giebt sie ein lösliches, mit Eisenoxid ein unlösliches weifslich-graurothes Salz, mit Silberoxid einen bald purpurroth werdenden, in Ammoniak

löslichen Niederschlag. — Die Quellsäure (so wie ihre Salze) wird sehr leicht verändert. Ihre wässrige Lösung (so wie die Lösungen quellsaurer Alkalien) wird an der Luft sehr schnell braun; es bildet sich eine neue Säure, von *Berzelius Quellsatzsäure* (*Acidum apocrenicum*) genannt. Diese Säure begleitet die Quellsäure und ist nur schwierig davon zu trennen. — Man erhält die Quellsatzsäure aus dem *braunen*, mit essigsaurem Kupferoxid erhaltenen Niederschlag (s. o.) durch Zersetzung desselben auf ähnliche Art wie die Quellsäure. — Es ist eine braune extractähnliche Masse, von rein zusammenziehendem Geschmack; in Wasser ist sie wenig löslich, aber leicht löslich in Verbindung mit Quellsäure. In Alkohol ist sie löslicher als in Wasser. Salmiak fällt sie aus der wässrigen Lösung in dunkelbraunen, nur in viel Wasser wieder verschwindenden Flocken. — Nach *Herrmann* ist die Formel der Quellsatzsäure $C_{14} H_{14} O_3 N_3$, in 100 Theilen 62,57 Kohlenstoff, 4,80 Wasserstoff, 15,0 Stickstoff und 17,63 Sauerstoff. — Die Quellsatzsäure zerlegt die essigsauren Verbindungen. Ihre Salze sind sämtlich dunkelbraun, die der reinen Alkalien löslich in Wasser, die übrigen schwerlöslich oder unlöslich, bis auf das Eisenoxidulsalz. — Diese Säuren ähneln in mancher Hinsicht der Gerbsäure und der Humussäure. — Officinell sind sie an sich nicht. Da sie jedoch einen sehr allgemeinen (bis jetzt zum Theil fast übersehenen) Bestandtheil der Mineralquellen ausmachen, und wohl mit zu ihrer Wirkung beitragen, so sind sie auch Gegenstand der medicinischen und pharmaceutischen Chemie.

Analoge Säuren erhält man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Humus, Holzkohle, Gufseisen u. s. w. — (Vergl. über Quellsäure *Annalen der Pharmacie* Bd. VI. S. 241.) — Vielleicht gehört auch *Braconnot's Azulminsäure* hierher.

Mudesige Säure. — In dem Pigotit an Thonerde gebundene, dunkelbraune, lösliche organische Säure, deren Zusammensetzung in dem Silbersalz durch die Formel $C_{12} H_{10} O_8$ ausgedrückt wird. Der Pigotit bildet sich nach *Johnston* in gewissen Höhlen in den Granitklippen von Cornwall aus Ueberresten der auf den Moorgründen wachsenden, abgestorbenen Pflanzen, welche, indem sie durch das Wasser in die Spalten des darunter liegenden Granits geführt werden, sich mit der Thonerde des zersetzten Feldspaths verbinden. (*Philos. Magaz.* Novbr. 1840.)

Produkte der trocknen Destillation von Holz.

Die Produkte, welche durch die Einwirkung der Wärme auf Holz entstehen, sind außerordentlich zahlreich und weichen je nach der Verschiedenheit der Hölzer, je nach ihrem Gehalte an Harz und fremden Substanzen von einander ab.

Die Produkte sind theils gasförmig, theils flüssig; von den letzteren löst sich ein Theil im Wasser, eine andere Portion ist in Wasser unlöslich und besitzt eine öl- oder salbenartige schmierige Beschaffenheit; dieses Produkt heißt *Holztheer*.

Die gasförmigen Produkte bestehen zum großen Theil aus Kohlenensäure, Kohlenoxidgas, ölbildendem Gas und Sumpfgas. Die in Wasser löslichen sind Essigsäure, Holzgeist (Methyloxid), essigsaures Methyloxid, *Lignon*, *Xylit* und *Mesit*.

Die Bestandtheile des Holztheers sind vorzüglich *Kreosot*, *Paraffin*, *Eupion*, *Picamar*, *Kapnomor*, *Pittakal*, *Cedriret*, *Pyren* und *Chrysen*.

Flüssige, flüchtige Produkte der Destillation des Holzes.

Durch fortgesetzte Rectification der flüchtigsten Produkte des rohen Holzessigs erhält man eine farblose, flüchtige, mit Wasser mischbare, dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit, welche 1812 zuerst von *Taylor* erhalten und als Holzgeist (*pyroxylic spirit*) beschrieben wurde. Mit rohem Holz-

geist bezeichnet man ein Gemenge einer gewissen Anzahl flüchtiger Flüssigkeiten, unter denen Methyloxidhydrat vorwaltet. Neben diesem befinden sich darin zwei oder drei andere, welche durch kaustische Alkalien eine Zersetzung erleiden.

Je nach der Methode der Reinigung des rohen Holzgeistes in den Holzessigfabriken, wo dieses Produkt für den Handel gewonnen wird, wechseln die Mengen dieser andern Produkte, welche das Methyloxid begleiten.

In den englischen Fabriken wird der rohe Holzgeist durch fortgesetzte Destillationen rein und farblos erhalten, in Frankreich reinigt man den rohen Holzgeist durch wiederholte Destillationen über gebrannten Kalk. Nun enthält z. B. der rohe Holzgeist eine große Menge ($\frac{1}{2}$ seines Gewichtes) essigsaures Methyloxid, was durch Destillation und Berührung mit Kalk in Methyloxidhydrat und essigsauren Kalk zerlegt wird. Diese Verbindung fehlt deshalb in dem französischen Holzgeist und ist in dem englischen in reichlichster Menge vorhanden.

Aus dem Holzgeist von Wattwyl erhielt *L. Gmelin* durch fortgesetzte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade eine Flüssigkeit, welche bei 60° (*J. L.*), bei $58,75^{\circ}$ (*L. Gmelin*) siedet, ein spec. Gewicht von 0,804 (*J. L.*) bei 18° C., von 0,8426 bei 15° (*L. Gm.*), einen stark und durchdringenden ätherischen Geruch und gewürzhaften Geschmack besitzt, mit bläulich-, an der Spitze röthlich-gelber Flamme brennt, beim Vermischen mit Salpetersäure unter heftiger Erhitzung zersetzt wird, wobei sich Oxalsäure und ein gelbes harzartiges Oel bildet. Durch die Analyse dieses Körpers, welchem *L. Gmelin* den Namen *Lignon* gegeben hat, wurde erhalten 54,747 - 54,753 Kohlenstoff, 10,753 - 11,111 Wasserstoff und 34,500 - 34,136 Sauerstoff (*J. L.*); die letzte Analyse von *Gmelin* gab 55,372 Kohlenstoff, 9,837 Wasserstoff, 34,795 Sauerstoff. Chlorcalcium wurde von dem von *L. Gm.* analysirten Körper nicht aufgelöst. Die Flüssigkeit, welche *J. L.* analysirte, löste Chlorcalcium in jeder Menge zu einem Syrup auf.

Aus dem französischen Holzgeist erhielt *L. Gm.* bei fortgesetzten Rectificationen über Chlorcalcium eine andere Flüssigkeit von $59 - 63^{\circ}$ Siedpunkt, welche ihrem Verhalten nach aus einem Gemenge von Aceton (Essiggeist) mit Methyloxidhydrat bestand.

Nach *Schweitzer* besteht der in der Schweiz vorkommende Holzgeist aus drei in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften verschiedenen Körpern. Der Hauptbestandtheil ist Methyloxidhydrat, ein zweiter ist eine flüchtige, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, der er den Namen *Xylit* gab; der dritte Bestandtheil ist der von *Reichenbach* entdeckte *Mesit*. Aceton scheint demnach in dem von *Schweitzer* untersuchten Holzgeist zu fehlen.

Zur Darstellung des Xylits und Mesits sättigt man nach *Schweitzer* den im Handel vorkommenden farblosen rohen Holzgeist mit gepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium und unterwirft das Gemisch nach 24 Stunden der Destillation im Wasserbade. Xylit und Mesit destilliren über, während das Methyloxidhydrat an Chlorcalcium gebunden im Destillirapparate zurückbleibt.

Wird das erhaltene Gemenge von Xylit und Mesit einer neuen Destillation (im Wasserbade) unterworfen, so geht der Xylit zuerst über. Sobald das Uebergehende beim Zusatz von Wasser trüb wird und Tropfen einer farblosen ätherischen Flüssigkeit abgeschieden werden, wechselt man die Vorlage. In der ersten Hälfte des Destillats hat man Xylit, verunreinigt durch etwas Mesit, in der letzten hat man Mesit, den man durch Schütteln mit Wasser von den letzten Spuren Xylit befreit und durch Rectification über Chlorcalcium entwässert.

Zur weiteren Reinigung des Xylits bringt man das daran reiche erste Destillat mit gepulvertem Chlorcalcium zusammen, mit dem der Xylit eine feste Verbindung eingeht. Man bringt die Masse auf einen Trichter, läßt die Flüssigkeit ablaufen und unterwirft die feste Xylitverbindung einer neuen Destillation im Wasserbade.

Der Xylit stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem ätheri-

schen Geruch und brennendem Geschmack, er breunt mit leuchtender Flamme, siedet bei $61,5^\circ$, sein spec. Gew. ist 0,816, er ist mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 2,177 (gefunden).

Die Analyse desselben gab in 100 Theilen 58,50 Kohlenstoff, 10,04 Wasserstoff und 31,46 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{12}H_{24}O_4$.

Setzt man wasserfreiem Xylit in kleinen Portionen Kalihydrat zu, so kommt ein Zeitpunkt, wo sich die Flüssigkeit mit weissen silberglänzenden Blättchen erfüllt; vor dem Zutritt der Luft geschützt, auf einem Filter mit reinem Xylit abgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, erhält man diese Verbindung rein. *Schweitzer* bezeichnet sie mit *xylitsaurem Kali*; die Analyse desselben gab 33,87 Kohlenstoff, 4,92 Wasserstoff, 18,21 Sauerstoff, 43,0 Kali, wonach *Schweitzer* folgende Formel berechnet: $C_{18}H_{30}O_7 + KO$. Zieht man von der Formel des Xylits, doppelt genommen, die Elemente dieser Kaliverbindung ab, so bleiben die Elemente von 3 At. Methyloxid, $C_{24}H_{48}O_{10} - C_{18}H_{30}O_7 = 3(C_2H_6O)$. Nach *Schweitzer* verbindet sich dieses Methyloxid mit Wasser zu Methyloxidhydrat, es gehören hierzu 3 At. Wasser, die von den 2 At. Kalihydrat geliefert werden.

Destillirt man Xylit mit wässrigem Kali, so geht nach *Schweitzer* Methyloxidhydrat über und es bleibt essigsäures Kali; die Gegenwart des Methyloxidhydrats ist von *Schweitzer* nicht näher dargethan, es ist ferner durch Versuche nicht ermittelt, ob die Luft an der Bildung des essigsäuren Kali's Antheil nimmt oder nicht.

Setzt man bei der Darstellung des xylitsauren Kali's mehr Kalihydrat zu, als zur Bildung desselben erforderlich ist, so scheidet sich beim Zusatz von Wasser ein dunkelbraunes Oel aus, welches Mesit und drei neue Zersetzungsprodukte, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz enthält. Durch Kalium wird der Xylit zerlegt in essigsäures Kali und die nämlichen Produkte.

Mit Schwefelsäurehydrat vermischt, wird der Xylit braun und dick. Unterwirft man gleiche Theile Schwefelsäurehydrat und Xylit der Destillation, so geht schwefelige Säure über, das Destillat trennt sich in zwei Schichten, deren obere aus Mesit und Methol besteht; das zuerst Uebergehende enthält Xylit und Mesiten. Mit 2 Schwefelsäurehydrat, 1 Xylit und 1 saures oxalsaures Kali destillirt, geht ein neues Zersetzungsprodukt über, das *Mesiten*, zuletzt erscheint oxalsaures Methyloxid, Essigsäure, Methol und schwefelsaures Methyloxid. 2 Theile Xylit, 2 Braustein und 3 Schwefelsäurehydrat liefern bei der Destillation Ameisensäure und Aldehyd; die Bildung des Aldehyds ist übrigens nicht durch Analysen dargethan. Durch die Einwirkung des Chlors entsteht auf Xylit eine Chlorverbindung, welche 29,25 Kohlenstoff, 3,51 Wasserstoff, 8,92 Sauerstoff und 58,32—57,00 Chlor enthält. *Schweitzer* giebt dafür die Formel $C_{12}H_{16}O_3Cl_2$.

Schweitzer hält den Xylit für eine Verbindung von Methyloxid mit einer Säure, unteracetylige Säure, welche auf die nämliche Menge Sauerstoff doppelt soviel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält wie die Essigsäure, $2C_2H_6 + O_3 + 2C_2H_6O$.

Mesit. Der Körper, welchen *Schweitzer* *Mesit* nennt, wird erhalten, wie S. 675 angegeben; er stellt eine farblose Flüssigkeit dar von sehr angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, er brennt mit leuchtender Flamme, ist leichter als Wasser, (spec. Gew.?) und siedet über 70° ; er löst sich ungefähr in 3 Th. Wasser. (*Schweitzer*.)

Beim Zusammenbringen des Mesits mit Kalihydrat scheidet sich ein Kalisalz aus, welches, mit Schwefelsäure destillirt, Essigsäure liefert.

Gegen Schwefelsäurehydrat verhält sich der Mesit ähnlich wie der Holzgeist.

Läuft man Xylit mit einem Ueberschuss von Kalihydrat stehen, setzt nach einiger Zeit Wasser zu, und destillirt die abgeschiedene ölige Flüssigkeit ab, so erhält man ein Oel, welches sich in Wasser auflöst, und ein saures Salz, welches bei der Destillation übergeht.

sigkeit im Wasserbade, so geht bis zu 80° Mesit über, in höherer Temperatur erhält man andere Produkte.

Nach den Analysen von *Schweitzer* besitzt der Mesit die nämliche Zusammensetzung wie Aceton; er betrachtet ihn als eine Verbindung von Methyloxid mit einem hypothetischen Acetyloxid, $C_2H_6O + C_4H_6O$.

Mesiten. Mit diesem Namen bezeichnet *Schweitzer* eine ätherische Flüssigkeit, die man durch Destillation von gleichen Theilen etwas wasserhaltigem Xylit mit Schwefelsäurehydrat erhält. Sobald sich das Uebergehende in zwei Schichten trennt, wird die Vorlage gewechselt. Aus dem Destillat scheidet sich beim Sättigen mit Chlorcalcium das Mesiten ab. Auf welche Weise es von dem Mesit befreit wird (s. S. 676), ist nicht angegeben.

Das Mesiten ist eine farblose, sehr leichtflüssige, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit; sein spec. Gewicht ist 0,905, es siedet bei 63°, es löst sich in 3 Th. Wasser und brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gewicht des Dampfes ist gefunden worden zu 2,873. Die Analyse gab in 100 Theilen 54,87 Kohlenstoff, 9,14 Wasserstoff, 35,99 Sauerstoff. *Schweitzer* entwickelt daraus die Formel $C_6H_{12}O_3$.

Xylitnaphta. Das bei der Darstellung des Mesits aus Xylit bei höherer Temperatur (100—120°) Uebergehende ist Xylitnaphta, verunreinigt durch etwas Mesit und Xylitöl. Durch fortgesetzte Rectificationen bis zum constanten Siedpunkt 110° erhält man sie rein; in diesem Zustande ist sie farblos, leichtflüssig, von Pfeffermünzgeruch und brennendem Geschmack; sie ist leichter als Wasser, mischbar mit Aether, Alkohol, Holzgeist und Xylit, nicht mit Wasser; sie brennt mit leuchtender rufsender Flamme; ihr Siedpunkt liegt bei 110° C. Die Analyse derselben gab 66,82 Kohlenstoff, 11,08 Wasserstoff, 22,1 Sauerstoff. *Schweitzer* entwickelt hieraus die Formel $C_{12}H_{24}O_5$. Durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Xylitnaphta entsteht eine schwarze Masse, aus der Wasser ein braunes Oel ausscheidet; die alkalische Flüssigkeit giebt, mit Schwefelsäure übersättigt, bei der Destillation Essigsäure, sie enthält etwas Holzgeist. In diesem, sowie in allen andern Versuchen von *Schweitzer*, wo von Erzeugung von Holzgeist (Methyloxidhydrat) die Rede ist, wurde die Gegenwart desselben durch besonders zu diesem Zweck angestellte Versuche nicht dargethan.

Xylitöl und Xylitharz. Beide sind Produkte der Einwirkung von überschüssigem Kali auf Xylit. Das Xylitöl geht bei der Darstellung der Xylitnaphta bei 200° über. Man sammelt die letzten Portionen für sich auf und trennt in neuen Destillationen das vor 200° Uebergehende. Es wird ebenfalls bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit gebildet.

Das Xylitöl ist farblos, leichter als Wasser, mischbar mit Aether und Alkohol, schmeckt bitter, brennend und besitzt einen eigenthümlichen Geruch; es brennt mit einer leuchtenden rufsenden Flamme. Die Analyse gab 80,47—81,38 Kohlenstoff, 10,42—10,36 Wasserstoff, 9,11—8,26 Sauerstoff. *Schweitzer* berechnet hieraus die Formel $C_{12}H_{24}O$. Durch die Einwirkung der Luft bei 40—50° geht das Xylitöl in Xylitharz über.

Xylitharz. Dieser Körper bleibt bei der Darstellung des Mesits, der Xylitnaphta, des Xylitöls im Rückstande. Es ist rothbraun, bei 15—20° weich und zähe, in der Kälte spröde, schmilzt unter 100°, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Xylit, wird aus diesen Auflösungen durch Bleisalze nicht gefällt; es enthält in 100 Theilen 78,85 Kohlenstoff, 9,53 Wasserstoff, 11,62 Sauerstoff. Formel $C_9H_{12}O$ (*Schweitzer*).

Bei der Zersetzung des Xylits durch Schwefelsäurehydrat entsteht ein gelbes Harz von derselben Zusammensetzung.

Methol. Gleiche Theile Xylit und Schwefelsäurehydrat geben ein Destillat, was sich in zwei Schichten trennt, deren obere größtentheils aus Methol besteht, aber neben diesem schweflige Säure, Mesiten und schwefelsaures Methyloxid enthält. (Nach einer früheren Angabe enthält diese obere Schicht Mesit und Methol.) Man behandelt das Destillat mit Kali-

lauge und unterwirft das ölige Liquidum neuen Rectificationen, wobei die zuerst und zuletzt übergehenden Portionen gesondert werden. Zuletzt rectificirt man über gebrannten Kalk.

Das Methol ist farblos, leichtflüssig, leichter wie Wasser, es siedet ungefähr bei 175° und hat einen dem Terpeninöl ähnlichen Geruch; es erleidet an der Luft keine Veränderung. *Zusammensetzung*: 88,97 Kohlenstoff, 11,02 Wasserstoff. *Formel*: $C_8 H_8$ (*Schweitzer*). Durch längeres Stehen und Schütteln mit Schwefelsäurehydrat wird das Methol zersetzt, die Mischung wird schwarz unter Entwicklung schwefeliger Säure. Durch Zusatz von Wasser trennt sie sich in drei Schichten. Die untere saure wässerige Schicht giebt mit Kalk neutralisirt ein Kalksalz, was in 100 Theilen 38,45 Kohlenstoff, 4,90 Wasserstoff, 41,52 Schwefelsäure und 16,02 Kalk enthält. Die von *Schweitzer* hierauf berechnete Formel ist $C_{12} H_{16} S_8 O_6 CaO$; sie sollte aber nur 14,90 Kalk geben.

Mesit von Reichenbach. Aus den flüchtigsten Produkten des Holztheers stellte *Reichenbach* eine farblose, mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit dar, welche von ihm mit *Mesit* benannt wurde. Später wurde von *Berzelius* in dem im Handel vorkommenden Holzspiritus der nämliche Körper entdeckt, der nach ihm mit Leichtigkeit und in großer Menge erhalten werden kann, wenn der Holzgeist im Wasserbade rectificirt und das zuerst übergehende flüchtige Produkt mit Chlorcalcium gesättigt wird, wo er sich in Gestalt einer klaren ätherartigen Schicht abscheidet.

Reichenbach fand, dafs dieser Körper bei 62° siedet, bei 15° ein spec. Gewicht von 0,805 besitzt und mit 3 Theilen Wasser mischbar ist. Nach den Versuchen von *Berzelius* ist *Reichenbach's* Mesit zum großen Theil nichts anderes wie essigsäures Methyloxid. Mit Kalkhydrat in Berührung entsteht essigsaurer Kalk und Holzgeist; doch hält es nach ihm schwer, diese Zersetzung vollständig zu bewirken.

Aus dieser Erfahrung ergiebt es sich von selbst, dafs dieser Körper in dem Holzspiritus nicht enthalten seyn kann, den man aus Fabriken bezieht, in welchen die Reinigungsmethode des rohen Holzgeistes auf einer fortgesetzten Rectification über Kalkhydrat beruht, dafs er sich hingegen in andern Holzgeisten, der mit Kalkhydrat nicht in Berührung war, in reichlicher Menge finden muß. Versuche, die in dieser Beziehung mit französischem Holzgeiste (aus Thann in Oberelsafs) und mit englischem (aus Newcastle) in dem Laboratorium in Gießen von *Sangaletti* und *Strecker* angestellt wurden, ergaben in der That, dafs der erstere (der französische) nur Spuren von diesem Körper enthält, während er nahe den vierten Theil an Volumen von dem englischen Holzgeist ausmacht.

Wird der letztere mit Chlorcalcium gesättigt und im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine klare, mit Wasser völlig mischbare Flüssigkeit, die sich, mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, in zwei Schichten trennt, in eine obenaufschwimmende ätherische Schicht, und in eine wässrige salzhaltige, die einen zweiten brennbaren, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Körper enthält.

Die obenaufschwimmende ätherische Schicht löst sich in ihrem dreifachen Volum Wasser und kann durch Sättigen desselben mit Kochsalz wieder davon geschieden werden. Auf diese Weise mehrmals behandelt und zuletzt durch Stehenlassen und Rectification über Chlorcalcium gereinigt, gab ihre Analyse in 100 Theilen (Siedpunkt 60°) 51,59 Kohlenstoff, 9,19 Wasserstoff und 39,28 Sauerstoff. (Reines essigsäures Methyloxid würde gegeben haben 49,15 Kohlenstoff, 8,03 Wasserstoff und 42,82 Sauerstoff.) Mit einer dicken Kalkmilch in Berührung erstarrte diese über Nacht zu einer festen kristallinischen Masse, aus der man beim Erhitzen im Wasserbade eine verhältnismäßig geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit erhielt, welche bei 71° siedete, und in 100 Theilen 57,2 Kohlenstoff, 10,97 Wasserstoff und 31,77 Sauerstoff gab. Wurde nach der Abscheidung derselben das rückbleibende Chlorcalcium mit Wasser versetzt und einer neuen Destillation unterworfen, so erhielt man eine brenn-

bare, mit Wasser mischbare Flüssigkeit in sehr geringer Menge, die, von Wasser befreit, in der Analyse 39,92 Kohlenstoff, 11,24 Wasserstoff und 48,80 Sauerstoff gab, was nicht genau, aber nahe mit der Zusammensetzung des Holzgeistes stimmt.

Der nach *Berzelius* Verfahren erhaltene Körper war offenbar eine Mischung von essigsaurem Methyloxid mit einem andern, an Kohlenstoff weit reicheren Körper. Die der Zusammensetzung des letzteren am nächsten kommende Formel ist $C_{26}H_{30}O_{13}$. Durch die Einwirkung des Kalks zerfällt derselbe in Essigsäure $3(C_4H_6O_3)$ und in das flüchtige Produkt, dessen Zusammensetzung genau der Formel $C_{14}H_{32}O_6$ oder $C_7H_{16}O_3$ entspricht. (*Strecker.*)

Die zur Scheidung dieses Körpers angewendete Kochsalzlösung für sich der Destillation unterworfen, gab ein Destillat, was sich mit Chlorcalcium in zwei Schichten trennte, von welchen die obere identisch mit der beschriebenen zu seyn schien. Die untere Schicht war syrupartig, sie gab bei der Destillation eine mit Wasser mischbare brennbare Flüssigkeit, welche in der Analyse 55,05 Kohlenstoff, 9,98 Wasserstoff und 84,97 Sauerstoff gab; Formel $C_{21}H_{16}O_{10}$. Beide Körper zeichnen sich dadurch aus, daß sie, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, dunkelrothbraun und dickflüssig werden. (*Strecker.*)

Kreosot.

Synonyme: Fleischerhaltendes Princip, mumificirendes Princip.

Daß dem Rauch, so wie der durch trockene Destillation aus organischen, vorzüglich Pflanzen-Theilen erhaltenen Flüssigkeit, dem Holzessig, Theerwasser u. s. w. die merkwürdige Eigenschaft zukommt, frisches Fleisch vor Fäulnis zu schützen und es so haltbar zu machen, daß es zugleich noch als Nahrungsmittel tauglich ist, ist seit den ältesten Zeiten bekannt, und seit undenklichen Zeiten räuchert man Fleisch, Würste u. s. w., um sie haltbar zu machen. Die alten Aegyptier wandten vorzüglich die durch trockene Destillation aus wohlriechende Harze enthaltende Hölzer erhaltene Flüssigkeit, folglich Holzessig, an, um ihre Leichname vor dem Verwesens zu schützen, und sie haben sich bis auf den heutigen Tag als Mumien erhalten. Das Princip aber kannte man nicht, und wußte nur, daß den brenzlich ätherisch-ölgigen Theilen diese Eigenschaft zukommt. *Reichenbach* gelang es aber in neuerer Zeit, dieses Princip im reinsten Zustande darzustellen, und er nannte es *Kreosot*, von $\kappa\rho\acute{\epsilon}\alpha\varsigma$, Fleisch, und $\sigma\acute{\omega}\zeta\omega$, ich erhalte. Es bildet sich neben Paraffin, Eupion, Picamar, auch Naphtalin, ferner Essigsäure, Wasser u. s. w. bei der trockenen Destillation des Holzes und der meisten übrigen organischen Substanzen, so wie bei der Verrufung derselben.

§. 266. Man erhält das Kreosot nach *Reichenbach* aus dem rohen (nicht rectificirten) Holzessig, indem man ihn bis auf 75° C. erwärmt, und hierauf nach und nach so viel zerfallenes schwefelsaures Natron zusetzt, als sich darin auflöst, und bis ein Theil ungelöst bleibt; hiebei scheidet sich ein dunkles Oel aus (auch kann man den Holzessig mit einem Alkali sättigen, wo sich dieses Oel ausscheidet). Der Holzessig wird hiebei fast ganz entfärbt, das Oel wird sogleich noch warm abgenommen und ein Paar Tage an einen kühlen Ort ruhig hingestellt, es sondert sich noch etwas Holzessig und viel Glaubersalz in Kristallen ab, von welchen Theilen es befreit wird. Man erwärmt es aufs Neue und trägt so lange kohlen-saures Kali unter Umschütteln zu, als noch Aufbrausen erfolgt, läßt erkalten und ablagern, und destillirt

das von der Salzlösung getrennte Oel mit Wasser vorsichtig. Hierbei muß man Acht haben, daß durch das Aufstoßen und durch Verkohlen der braunen Masse an den Retortenwänden das Destillat nicht verunreinigt werde. Das blafs gelbe Oel trennt man vom Wasser; es wird an der Luft bald braun und undurchsichtig; man schüttelt es nun mit stark verdünnter Phosphorsäure mehrere Minuten, läßt ablagern und wiederholt die Operation mit dem von der sauren Flüssigkeit getrennten Oel mit neuer verdünnter Phosphorsäure noch einmal, wäscht dann das Oel wiederholt mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt; schüttelt dieses so gereinigte Oel wieder mit seinem gleichen Gewicht sehr verdünnter Phosphorsäure tüchtig, und destillirt dasselbe über die saure Flüssigkeit ab, mit der Vorsicht, das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückzugießen. Das fast farblose schwere Oel in der Vorlage wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, und in Aetzkallilauge von 1,12 spec. Gewicht kalt aufgelöst; es scheidet sich etwas Eupion aus, von welchem die Lösung getrennt wird. Dann erhitzt man diese in einem offenen Gefäße rasch bis zum Kochen, setzt dieses kurze Zeit fort, bis die Mischung schwarzbraun wird (jedoch nicht zu lange), setzt dann der abgekühlten Lösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zu, bis das Oel sich ausscheidet, entfernt es noch heiß von der Salzlösung und destillirt (in einer Retorte, die nur halb so weit, als die Flüssigkeit steht, mit Sand umgeben ist), jedoch nicht zur Trockne; es bleibt ein brauner Rückstand. Das farblose Oel wird nun nochmals mit Kalilösung wie angeführt erhitzt, mit Schwefelsäure versetzt und rectificirt, welche Operation so oft wiederholt wird, bis das Oel beim Erhitzen mit Kalilösung sich nicht mehr bräunt, sondern nur blafs röthlich wird, dann setzt man noch ein wenig concentrirte Aetzkallilauge zu, welche sich in dem Oel auflöst, so daß es deutlich alkalisch reagirt, und destillirt so lange, als eine wasserhelle Flüssigkeit übergeht, aber nicht bis zur Trockne. Der Rückstand muß das 4—5fache der angewandten Kalilauge betragen. Färbt sich das Oel in einigen Tagen an der Luft nicht, so rectificirt man es über der Weingeistlampe, wobei die obern und Seiten-Theile der Retorte mit trockenen Tuchlappen umwickelt werden. Anfangs stößt es stark, so lange es noch wasserhaltig ist, wie das Wasser entfernt ist, hört dieses auf; man wechselt nun die Vorlage und fängt das Nachfolgende besonders auf. Hierbei hat man sich sehr in Acht zu nehmen, daß das Oel durch einen Antheil sich an den Wänden der Retorte bräunenden Rückstandes nicht verunreinigt und gefärbt wird, sonst muß man die angeführte Operation wiederholen. — Aus *Holztheer* (besonders *Buchenholztheer*) erhält man das Kreosot, indem man diesen fast zur Trockne, d. h. so weit destillirt, daß der Rückstand die Consistenz des gewöhnlichen Schusterpechs hat, aber nicht bis zum Aufblähen oder gar Verkohlen desselben. In diesem Fall muß das Destillat rectificirt werden. Bei vorsichtiger Arbeit erhält man

3 Schichten, die *untere* trennt man durch vorsichtiges Abnehmen von der obersten öligen und mittleren wässerig-sauren. Vermischen sich die Öele, so rectificirt man langsam und sondert das Uebergehende so lange ab, als es auf dem Wasser schwimmt (dieses enthält viel Eupion), dann destillirt man rascher, bis weißgelbe Nebel (von Paraffin) erscheinen, alsdann unterbricht man die Destillation. Das Oel behandelt man nun wieder wie angeführt mit kohlen-saurem Kali, und rectificirt sehr vorsichtig (schwimmt der zuerst übergehende Theil auf dem Wasser, so wird dieser entfernt), behandelt das schwere Destillat wieder mehrmals mit phosphorsäurehaltendem Wasser, Aetzkalilauge (wobei sich oft viel mildes Eupion von blumenartigem Geruch abscheidet) und Schwefelsäure, destillirt, und wiederholt diese Arbeiten, bis sich das Oel an der Luft nicht mehr färbt; dann rectificirt man es unter den angeführten Vorsichtsmaßregeln, indem man das, was mit Wasser anfangs übergeht, entfernt, und nur dasjenige als rein betrachtet und für sich auffängt, was bei höherer Temperatur als farblose Flüssigkeit übergeht. Im Holzessig sind ungefähr $1\frac{1}{2}$ Procent, im Holztheer aber gegen 20 — 25 Procent Kreosot enthalten. (Das mittelst Kalilauge abgeschiedene Eupion enthält noch Kreosot, welches ihm durch Behandlung mit neuen Mengen Kalilösung entzogen werden kann.) — Auch aus Steinkohlentheer und Thieröl oder Thiertheer läßt sich auf ähnliche Art Kreosot darstellen. Bei letzterm fällt die Behandlung mit kohlen-saurem Kali weg; man hat aber mehr Sorgfalt auf die Trennung desselben von Ammoniak zu verwenden; auch von Gallenfett muß es befreit werden, und das aus Steinkohlentheer von Naphtalin. — Zur Kreosotbereitung aus Theer nimmt man auch nach *Simon* eine kupferne Destillirblase und verfäht anfangs nach *Reichenbach*. Die bei der Destillation erhaltene ölige Flüssigkeit wird in Kalilauge von 1,120 spec. Gew. gelöst. Das in Kali Unlösliche ist Eupion. Das in Kalilauge Gelöste wird mit $1\frac{1}{4}$ Volum Wasser verdünnt, destillirt, und das Wasser von Zeit zu Zeit in die Blase zurückgegossen, so lange noch Eupion übergeht. Wenn alles Eupion übergegangen, gießt man in die Blase genau soviel Schwefelsäure, daß dadurch $\frac{1}{3}$ des angewandten Kali's gesättigt wird, und destillirt von neuem. Zuerst geht noch etwas Eupion-haltiges Kreosot über, dann folgt aber so reines, daß es mit Kalilauge und Wasser nicht mehr milchig wird. Das in der Blase rückständige schwefelsaure Kreosotkali wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt und destillirt. Wenn mit dem von Zeit zu Zeit übergehenden Wasser kein Kreosot mehr übergeht, ist die Destillation vollendet. Das erhaltene Kreosot wird mit dem übergegangenen Wasser nochmals oder so oft destillirt, bis es sich an der Luft nach einiger Zeit nicht mehr roth färbt. Von dem Wasser wird das Kreosot durch Destillation aus einer Glasretorte befreit; sowie alles Wasser übergegangen, wird die Vorlage gewechselt, um das reine Kreosot aufzufangen. — *Koene* erhielt aus dem Theer des Torfes mehr Kreosot, als aus dem Theer des Tannenholzes. 1 Pfund des Torftheers lieferte 10 Drachmen gereinigtes Kreosot. Das Destillat dieses Theers enthält aber viel Naphtalin, das durch Erkalten herauskristallirt und abgepreßt wird. Durch Erwärmen mit Holzessig bis zum Schmelzen zieht man noch etwas Kreosot aus. Der Holzessig wird mit kohlen-saurem Kali gesättigt, die gesammelten Öele mit $\frac{1}{40}$ Phosphorsäure und dann mit Wasser geschüttelt, und hierauf nach *Reichenbach's* Methode verfahren. — *Calderini* giebt an, daß Holztheer, mit Kalkerde gemischt, bei der Destillation mehr Kreosot giebt.

Erklärung: Das Kreosot ist im Holzessig gelöst; Glaubersalz (oder

ein anderes Salz) scheidet es in Verbindung mit Essigsäure, Eupion, Paraffin, auch Fettsäuren, Blausäure, Ammoniak, Picamar und einem leicht oxidablen, halb verharzten Stoff, der die Ursache der braunen Farbe ist, und andern Stoffen ab. Durch Behandeln mit koblenausem Kali trennt man die Essigsäure, beim Rectificiren bleibt ein Theil braune harzige Masse zurück; durch Behandeln des Destillats mit Wasser und Phosphorsäure und Destilliren trennt man es noch mehr von dieser Substanz, auch von Ammoniak; Kalilösung löst Kreosot und scheidet Eupion und Paraffin ab, welche darin unlöslich sind, und beim Erhitzen der Kalilösung wird die leicht oxidable Substanz verharzt und verkohlt; wirkt aber Luft und Kali zu lange darauf ein, so wird auch Kreosot zerstört; daher sättigt man mit Schwefelsäure und rectificirt, wo ein Theil der veränderten Substanz zurückbleibt. Die Reinigung hievon, sowie von Eupion, gelingt aber nur schwierig, weil diese Substanzen innig mit Kreosot verbunden sind, daher eine wiederholte Behandlung nöthig ist. Da Eupion flüchtiger als Kreosot ist, so lassen sich die letzten Antheile des erstern zuletzt durch Destillation trennen. — Im Theer ist Kreosot auf ähnliche Weise verbunden, doch herrscht hier Paraffin und die veränderte schwarze harzartige Substanz vor, letztere bleibt bei vorsichtiger Destillation größtentheils zurück. Die Trennung des Kreosots von der oxidablen Substanz gelingt nun auf gleiche Weise, und die Trennung von Eupion und Paraffin zum Theil durch gut geleitete Destillation, gründet sich auf die größere Flüchtigkeit des erstern und geringere Flüchtigkeit des letztern als Kreosot.

§. 267. Die *Eigenschaften* des Kreosots sind: Es ist eine tropfbare, farblosdurchsichtige, ziemlich dünne, öllähnliche Flüssigkeit von 1,037 spec. Gewicht, und sehr stark lichtbrechender Kraft; ist Nichtleiter der Electricität. Es fühlt sich schwach fettig an, bildet auf Papier einen Oelfleck, der aber in kurzer Zeit verschwindet; riecht sehr durchdringend unangenehm, nicht stinkend, in der Ferne geräuchertem Fleisch oder Bibergeil ähnlich, der Geruch haftet sehr lange; schmeckt höchst brennend ätzend, hintennach süßlich, erzeugt auf der Zunge sogleich Verletzung, es bildet sich ein weißer Fleck und die Haut löst sich ab; ähnlich wirkt es überhaupt auf die Haut, erregt jedoch keine Entzündung; an zarten Theilen, von der Epidermis entblößten Stellen, den Augen u. s. w. erregt es aber heftigen Schmerz (Wirkung des Rauchs auf die Augen); wirkt innerlich genommen höchst giftig; reagirt weder sauer noch basisch; ist flüchtig, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam und erleidet hiebei keine Veränderung (färbt sich nicht), siedet aber erst bei $+203^{\circ}$ und destillirt in verschlossenen Gefäßen unverändert über. An der Luft eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, färbt es sich aber langsam rosenroth. Selbst beim Kochen mit Braunstein oder Mennige erleidet es keine Veränderung. Gefriert noch nicht bei -27° . — In Masse läßt sich das Kreosot mit einem flammenden Körper nicht entzünden, aber mittelst eines Dochts, oder wenn es an der Luft über seinen Siedepunkt erhitzt wird, brennt es mit heller Flamme unter starkem Rufsrauch. Durch eine glühende Röhre getrieben bildet sich viel Ruß, glänzende graphitähnliche blätterige Kohle und Naphtalin lagern sich ab, mit einer fettigen Substanz ohne Wasser. Es entbindet sich viel Gas, welches angezündet mit sehr heller Flamme brennt ohne Rauch, in welcher

rothe feurige Lichtfaden von glühendem Naphtalin aufsteigen. — Salpetersäure wirkt heftig auf Kreosot ein, es entsteht, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, Erhitzung, die Flüssigkeit färbt sich rothgelb und bräunt und verharzt sich, bei concentrirter Säure geht die Erhitzung bis zur Explosion. Chlor wird davon verschluckt und färbt sich unter Bildung von Salzsäure und Harz rothgelb; doch wird Kreosot nur langsam vollständig zerlegt. Brom wirkt ebenfalls heftig darauf ein; die Mischung färbt sich rosenroth. Iod löst sich reichlich in Kreosot zu einer braunrothen Flüssigkeit; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit in der Kälte erst rosenroth, dann purpur-, zuletzt schwarzroth, beim Erhitzen wird die Mischung unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz; verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht verändernd darauf, ebensowenig Salzsäure. Quecksilberoxid damit erhitzt, wird reducirt, die Flüssigkeit wird roth, dann braun und dick, und beim anhaltenden Erhitzen mit hinreichend Quecksilberoxid verwandelt sich das Kreosot in ein in der Kälte sprödes Harz. Kalium entwickelt in Kreosot viel Gas und verwandelt sich zum Theil in Kali, das sich in der Flüssigkeit auflöst; das Kreosot wird, besonders beim Erwärmen des Gemisches, dick und sehr zähe, bleibt aber bei Luftausschluss farblos, unter Luftzutritt wird es braun. Auf Kalium wirkt die zähe Masse nicht merklich mehr ein. Destillirt man das Gemische, so erhält man den größten Theil Kreosot unverändert, der zersetzte verkohlt sich. Natrium wirkt ähnlich, aber langsamer. — **Zusammensetzung des im Handel vorkommenden Kreosots nach J. L. = 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff, 16,66 Sauerstoff.** — In Wasser ist das Kreosot schwer löslich, 100 Theile Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 1,25 Theile, bei der Siedhitze 4,25 Theile auf, beim Erkalten fällt der größte Theil wieder heraus. Kreosot selbst nimmt aber beim Schütteln mit Wasser $\frac{1}{10}$ auf. Das *Kreosotwasser* schmeckt brennend, hintennach süßlich, riecht stark nach Rauch, selbst eine Lösung von 1 Theil Kreosot in 10000 Theilen Wasser riecht und schmeckt noch deutlich nach Rauch! Säuren und Alkalien bewirken meistens keine Veränderung in Kreosotwasser, doch färben letztere es in einigen Tagen gelbröthlich. Eben so wenig verändernd wirken die meisten Salze, nur dafs sie es bei hinreichender Menge aus dem Wasser abscheiden (worauf sich die Ausscheidung desselben aus Holzessig gründet). Uebermangansäure wird aber dadurch schnell entfärbt; salpetersaures Silberoxid wird nach einiger Zeit zerlegt und Silber reducirt; essigsäures Silberoxid schwärzt sich damit nach einiger Zeit; salpetersaures Quecksilberoxid färbt sich damit nach und nach purpurroth, dann schwarzroth; Chlor bewirkt Trübung und Ausscheidung eines rothen schweren Oels, ähnlich verhält sich Bromwasser; Goldauflösung bewirkt schnell Schwärzung und Ausscheidung von Gold; Platinauflösung bewirkt nach einiger Zeit einen braunen harzigen Niederschlag; Bleiessig und Bleizuckerlösung bewirken in reinem Kreosotwasser keinen Niederschlag, enthält es aber Ammoniak, so entsteht ein weißer Niederschlag; diese Salze dienen also als Reagentien auf die Reinheit des Kreosots; schwefelsaures Eisenoxid trübt sich damit unter Absatz eines braunrothen Niederschlags, der sich in Alkohol unter Abscheidung von schwefelsaurem Eisenoxid löst, und beim Verdampfen der Lösung ein rothgelbes Harz hinterläßt. Schwefelsaures Kupferoxid-Ammoniak läßt braunes Kupferoxid fallen. Leimlösung fällt das Kreosotwasser nicht, es wirkt auch nicht verändernd auf den thierischen Faserstoff. Die merkwürdigste Wirkung übt aber das Kreosotwasser auf *frisches Fleisch* aus. *Es conservirt es vollkommen*, so dafs es, nachdem es $\frac{1}{2}$ — 1 Stunde in Kreosotwasser gelegen hat,

herausgenommen und in warme Luft gehängt werden kann, ohne dass es fault, sondern es trocknet nach und nach ein und nimmt ganz die Beschaffenheit von geräuchertem Fleisch an (aus diesem Grunde gab Reichenbach diesem eigenthümlichen Stoff den Namen Kreosot). Auf dieser Eigenschaft beruht auch die blutstillende Wirkung des Kreosotwassers bei Wunden, es coagulirt das Eiweiß in denselben und macht das Blut stocken, ohne Entzündung oder sonstige üble Nebenzufälle zu erregen. Aber lebende Thiere, Fische, Insekten in Kreosotwasser gebracht, sterben unter heftigen Zuckungen (Wirkung des Holzessigs; die Wirkung des reinen Kreosots siehe oben). Ebenso sterben Pflanzen, mit Kreosotwasser begossen, bald ab (Wirkung der Kohlenmeiler). Tote Pflanzentheile werden aber ebenso wie thierische durch Kreosot vor Verwesung geschützt (Wirkung des Theers auf Holzwerk, Tauwerk u. s. w.). — Obgleich das Kreosot weder sauer noch basisch reagirt, so verbindet es sich doch sowohl mit Säuren als Basen. Phosphorsäure von 1,135 spec. Gewicht löst $\frac{1}{50}$ Kreosot in der Wärme auf, gleichzeitig nehmen 30 Theile Kreosot 1 Th. Phosphorsäure auf, Citronensäure löst $\frac{1}{50}$ und 1 Th. Kreosot $\frac{1}{10}$ Citronensäure in der Hitze, beim Erkalten der Lösungen scheidet sich wieder ein Theil aus; ähnlich verhalten sich Weinsteinensäure, Paraweinsteinsäure, Kleesäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure. Die Fettsäuren lösen sich reichlich in Kreosot. Kohlenstickstoffsäure wird in der Wärme in jeder Menge aufgelöst, die gelbe Lösung bleibt auch beim Erkalten klar. Unter allen Säuren zeigt Essigsäure vorzüglich Affinität zu Kreosot; beide lösen sich im concentrirten Zustande gegenseitig in jedem Verhältniss auf. Selbst die verdünnte Säure zeigt starke auflösende Kraft auf Kreosot; leichtlösliche Salze scheiden das Kreosot größtentheils aus der verdünnten Lösung ab, aber ein Theil Säure bleibt mit dem Kreosot in Verbindung (daher man diese bei der Ausscheidung desselben mit einem Alkali davon trennen muß). Boraxsäure löst Kreosot auch in beträchtlicher Menge auf, in der Kälte fällt sie wieder heraus; Salzsäure löst nicht mehr Kreosot auf als das Wasser, aber 10 Theile Kreosot lösen ungefähr 1 Th. Säure; reichlicher löst sich Hydriodsäure in demselben. — Zu Kali hat das Kreosot beträchtliche Affinität; trockenes Kalihydrat löst sich darin unter Erwärmung als wasserleeres zu einer dickflüssigen öllartigen Verbindung, und tritt Wasser an den ungelösten Theil ab, welcher darin zerfließt und etwas Kreosot aufnimmt, ähnlich verhält sich eine concentrirte Kalilösung; aber nach einiger Zeit bilden sich sowohl in der öligen Kreosotlage als in der untern wässrigen Kalilösung Kristalle in perlmutterglänzenden Blättchen von Kreosot-Kali; beim Erhitzen schmelzen die Kristalle und scheiden sich größtentheils aus der Mutterlauge aus, beim Erkalten des Ganzen erstarren sie wieder. An der Luft zerfließen sie und sind in Wasser sehr leicht löslich, daher Kreosot in etwas verdünnter Kalilauge sich reichlich löst. Erhitzt man die Lösung in verschlossenen Gefäßen, so geht Kreosot mit Wasser über, bei starkem Kaliüberschuss hält aber dieses einen Theil Kreosot hartnäckig zurück. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden das Kreosot ab. An der Luft röthet und bräunt sich die Verbindung und wird zersetzt, schneller beim Erhitzen. Die stark verdünnte Lösung färbt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Erhitzen färbt sie sich jedoch nach und nach. — Natron verhält sich gegen Kreosot wie Kali. — Kalk und Baryt, in Verbindung mit Wasser, bilden damit schmierige, seifenartige, an der Luft trocken und pulverig werdende, schwerlösliche Verbindungen. Dienen deshalb wahrscheinlich zur einfachsten Darstellung des Kreosots. — Ammoniak löst ebenfalls mit Leichtigkeit Kreosot; die Verbindung wird an

der Luft roth, und ist etwas schwierig vollkommen zu trennen. Kupferoxidhydrat löst sich in Kreosot beim Erwärmen mit brauner Farbe auf. — Auch mehrere *Salze* löst das Kreosot und bildet damit zum Theil eine Art *Doppelsalze*. Sättigt man eine concentrirte Auflösung des Kreosots in Kali vorsichtig mit Schwefelsäure, so bilden sich beim Neutralisationspunkt eine Menge perlmutterglänzende Blättchen von *schwefelsaurem Kreosot-Kali*. Mit Chlorcalcium verbindet es sich innig; die Verbindung wird durch Wärme nicht zerlegt; daher taugt dieses nicht zum Entwässern des Kreosots. Essigsäures Kali, Natron, Zinkoxid und Bleioxid lösen sich in beträchtlicher Menge in der Wärme in Kreosot, beim Erkalten kristallisiren aus den Lösungen kreosothaltige Salze; Grünspan wird durch Kreosot in der Wärme zerlegt, es löst Essigsäure, anfangs auch Kupferoxid mit brauner Farbe, bei Ueberschufs von Grünspan scheidet sich Kupferoxid aus; essigsäures Quecksilber- und Silber-Oxid werden in der Wärme durch Kreosot zerlegt und die Metalloxyde reducirt; salpetersaures Silberoxid löst sich kalt in beträchtlicher Menge in Kreosot, beim Erhitzen der Lösung wird das Metalloxyd reducirt. — Mit Alkohol, Aether und Essigäther mischt sich Kreosot in jedem Verhältniss, eben so mit Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Eupion, von welchem letztern es nur schwierig zu trennen ist, durch Erkalten löst sich die Verbindung einigermaßen trennen, eben so durch wiederholte Destillation und Behandeln mit Kalilauge und Schwefelsäure (siehe Kreosotbereitung). Paraffin zeigt im reinen Zustande wenig Affinität zu Kreosot, aber mit Eupion vermischt löst es sich darin reichlich auf. Naphtalin löst sich darin in grosser Menge. Bernstein und Asphalt lösen sich darin theilweise. Die meisten Harze und Balsame lösen sich leicht in Kreosot, eben so die Fette, ätherische Oele und Camphor; auch Indigblau löst sich darin in der Wärme, so wie mehrere andere Farbstoffe. Die organischen Basen lösen sich sämmtlich leicht in Kreosot; auch Salicin und Menispermis lösen sich darin. Zucker und Gummi sind in Kreosot unlöslich.

Die *Reinheit* des Kreosots ergibt sich aus den eben angeführten Eigenschaften. Es darf weder sauer noch basisch reagiren. Auf Eupion- und Paraffin-Gehalt prüft man es, indem man es in concentrirter Kalilauge auflöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt, sie darf sich nicht trüben; auch wirkt ein stark eupionhaltiges Kreosot wenig auf die Haut. Picamar giebt sich durch den bitteren Geschmack und verdünnte Aetzkalilauge zu erkennen, mit welchem es in der Kälte Kristalle bildet. Das leicht oxidable Princip giebt sich durch die Bräunung desselben an der Luft zu erkennen; schneller noch ist diefs der Fall, wenn es mit überschüssiger Aetzkalilauge der Luft bei gewöhnlicher Temperatur dargeboten wird; oder man löst Kreosot in Wasser und setzt der gesättigten Lösung 1 Tropfen schwefelsaure Eisenoxidlösung zu, der Niederschlag darf nur rothbraun, nicht schwarz aussehen. Ammoniak giebt sich auch zu erkennen durch Bleizuckerlösung, welche das Kreosotwasser nicht trüben darf.

Anwendung: Reines Kreosot ist bis jetzt nicht officinell, und kann wegen seiner heftigen Wirkung wohl nicht als Arzneimittel gebraucht werden. Aber das *Kreosotwasser* ist ein höchst wichtiges Arzneimittel! Aeusserlich dient es als vortreffliches Mittel gegen faulende Geschwüre. Selbst gegen Krebs und Caries wurde es mit Erfolg angewendet! Vorzüglich auch als *blutstillendes Mittel* bei Wunden, wegen seiner Fähigkeit, das Eiweiss zu coaguliren. — Hierher gehört wohl die seit mehr als 30 Jahren in Italien gebräuchliche *Aqua Binelli*, deren Bereitung geheim gehalten wird, die aber nach *Berzelius* Versuchen nichts anderes als eine verdünnte wässrige Lösung von (unreinem) Kreosot ist. — Dieselbe oder

eine ähnliche Verbindung ist die in Schlesien gebräuchliche *Aqua empyreumatica*, welche man erhält, indem roher Holzessig mit überschüssigem Kalk oder Kreide gemischt und alles Flüssige langsam (am besten im Wasserbad in geräumigen Gefäßen) zur Trockne destillirt wird. Sicherer bleibt es immer, reines Kreosot in einer bestimmten Menge Wasser zu lösen und als Heilmittel zu dispensiren! Das verdünnte Kreosotwasser wird ferner (in Verbindung mit etwas Essigsäure und Eupion) mit vorzüglichem Nutzen zum Erhalten thierischer Theile (anatomischer Präparate), auch zum Austrocknen des Fleisches, anstatt der Räucherung, verwendet. (Wirkung des Rufses, der Glanzrufslösung und des rohen Holzessigs.) — Viele kreosothaltige Substanzen sind zum Theil schon längst officinell, und verdanken wohl vorzüglich diesem Stoff ihre Heilkräfte. Dahin gehören der Holzessig, das geröstete Fleisch, das Pyrothonid u. s. w.

Picamar (von *Reichenbach* entdeckt). Man erhält es ebenfalls aus dem Theeröl neben Kreosot u. s. w., indem man das rohe brenzliche Oel mit 8 Theilen Aetzkalilauge von 1,15 spec. Gew. mischt, und das Gemische durch wiederholt abgebrochene Destillation auf ein spec. Gewicht von 1,08 bis 1,10 bringt. In der Kälte schießen nach einigen Tagen Kristalle von *Picamar-Kali* an, während Kreosot gelöst bleibt. Man trennt das *Picamar-Kali* von der Flüssigkeit, zerlegt die gereinigten Kristalle mit einer Säure, und reinigt das abgechiedene *Picamar* durch Destillation. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist ebenfalls ein farbloses Oel von 1,10 spec. Gew., fühlt sich fettig an, riecht schwach, schmeckt brennend und äußerst bitter, daher sein Name von *Pix amarus* (während das höchst scharfe Kreosot einen süßen Nachgeschmack hinterläßt); ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht merklich flüchtig und wird an derselben in der Kälte nicht verändert. In der Siedhitze schwärzt es Mennige (Unterschied von Kreosot). Kocht erst bei 270° und gefriert noch nicht bei -16°; reagirt weder sauer noch basisch. In Wasser ist es höchst wenig löslich, aber in jedem Verhältniß in Alkohol; eben so in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Steinöl, aber nicht in Eupion; es löst auch nicht Paraffin. Es verbindet sich mit Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Selen und Phosphor. Harze löst es auf, aber nicht Cautchuc, und zeigt nur wenig Affinität zu den Fetten. Schwefelsäure löst es unverändert auf, Salpetersäure zerstört es. Kalium entwickelt darin langsam Blasen; salpetersaures Silberoxid wird dadurch reducirt; mittelst eines Dochts brennt es, angezündet, mit rufsender Flamme. — Dafs es giftig wirkt, ist unwahrscheinlich; auf die Lippen wirkt es nicht, wie Kreosot, ein.

Mit Alkalien geht es kristallinische Verbindungen ein. *Picamar-Kali* wird erhalten, wenn man das *Picamar* in Kalilauge von 1,15 spec. Gew. in der Wärme auflöst. Beim Erkalten kristallisirt das *Picamar-Kali* in glänzenden Nadeln, die durch Alkohol von dem anhängenden Kali befreit werden. Es ist in überschüssiger Kalilauge schwer löslich und kann daher aus seiner Lösung durch Kali gefällt werden. Die Kristalle reagiren alkalisch, sie werden durch Wasser in ein basisches Salz zerlegt, indem sich freies *Picamar* abscheidet. Wenn man Kali nicht im Ueberschusse zusetzt, löst sich das freigewordene *Picamar* wieder auf. Absoluter Alkohol zerlegt das *Picamar-Kali* ebenfalls in ein basisches Salz, löst aber das freigewordene *Picamar* auf. Wasserhaltiger Alkohol löst das Salz in der Wärme, aus dem es beim Erkalten herauskristallisirt. 100 Th. *Picamar-Kali* gaben 32 Th. kohlen-saures Kali, dem entsprechen 21,8 Kali, das Atomgewicht des *Picamars* wäre demnach = 2117. Die Zusammensetzung ist durch die Elementaranalyse nicht ermittelt, man weifs nur, dafs es, so wie das freie *Picamar*, Sauerstoff enthält, aus dem Verhalten des Kaliums. — *Picamarnatron* ist ähnlich der Kaliverbindung, kristallisirt aber leichter. Nach dem Atomgewichte des Kalisalzes besteht es in 100 Th. aus 15,5 Natron und 84,5 *Picamar*. — Wird *Picamar* mit kaustischem Ammoniak gemischt, so erstarrt es. Beim Erhitzen wird ein Theil aufgelöst, das Ungelöste schmilzt, erstarrt aber beim Erkalten wieder kristallinisch.

Aus der Lösung kristallisirt das Picamar-Ammoniak. — Wird Picamar-Ammoniak mit Chlorcalcium gemischt, so schieft nach einiger Zeit das schwerlösliche Kalksalz in Gruppen von concentrischen Nadeln an. Picamar-Baryterde ist ein erdiger Niederschlag.

Paraffin (von *Reichenbach* entdeckt). Formel $C_1 H_2$ (*Jul. Gay-Lussac*), $C_{20} H_{42}$ (*Lewy*). Bildet sich bei der trockenen Destillation organischer, besonders harziger und fetter Substanzen, Wachs u. s. w. Es ist Bestandtheil des Rufsens, Theers, Thieröls. — Man erhält das Paraffin nach *Reichenbach*, wenn Holztheer vorsichtig destillirt wird, wobei ein schweres und leichtes Oel übergeht; ersteres, unter der zugleich übergehenden wässerigen Flüssigkeit sich ablagernd, sondert man ohne Schütteln von letzterem ab, und destillirt es aufs Neue, so lange noch bei verstärkter Hitze etwas übergeht. Das mit einer Menge Flitter vermengte ölige Destillat vermischt man nach und nach mit gewöhnlichem höchst rectificirten Weingeist, bis starke Trübung und Ausscheidung von Paraffin sich zeigt. Man wäscht das ausgeschiedene Paraffin noch mit Weingeist, löst es in heißem Alkohol, beim Erkalten kristallisirt es heraus, durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr; durch wiederholtes Lösen und Umkristallisiren wird es weiter gereinigt. Aus *Thiertheer* (Ol. Corn. Cervi) und Steinkohlentheer erhält man es auf ähnliche Weise; nur wird dieses Destillat mehrmals rectificirt, der feine dünnere zuerst übergehende Antheil jedesmal abgesondert und nur das zuletzt übergehende Dickliche mit Alkohol u. s. w. behandelt. Zur völligen Reinigung des Paraffins übergießt es *Reichenbach* mit dem doppelten Gewicht Vitriolöl, erwärmt bis auf etwa 100° und schüttelt tüchtig, digerirt eine Zeitlang; das vom Vitriolöl getrennte Paraffin wird mit neuen Mengen Schwefelsäure noch 1—2mal ebenso behandelt; die Schwefelsäure zerstört alle anhängende organische Theile; darauf wird es gewaschen, in Alkohol gelöst, erkältet, und das Herauskristallisirte in heißem Wasser geschmolzen. Auch kann man das paraffinhaltige dickliche Oel des Holz- oder Thier-Theers geradezu nach und nach mit Vitriolöl (etwa $\frac{1}{2}$) vermischen, einige Zeit erhitzen, wobei die organischen Stoffe zerstört werden; das obenaufschwimmende öl-(Eupion-) haltige Paraffin reinigt man durch Pressen, Lösen in Alkohol u. s. w. Aus *Wachsbutter* läßt es sich wohl durch Behandeln derselben mit Alkalien, Wasser, Alkohol (*Ettling*) u. s. w. leicht rein darstellen. — Die *Eigenschaften* dieser Substanz sind: Aus seiner Lösung kristallisirt es in zarten Nadeln und Blättchen von schneeweißer Farbe, deren Kernform eine rechtwinkelig 4seitige Säule ist. Zusammengeschmolzen bildet es nach dem Erkalten eine weiße durchscheinende in dünnen Lagen glasartig-durchsichtige Masse von kristallinisch-blättrigem Gefüge und schwachem Perlmutterglanz, dem Wallrath ähnlich, fühlt sich auch jenem ähnlich mehr zart und schlüpfrig als fettig an, ist weich und leicht zerbrechlich, beim Zerdrücken leicht in zarte etwas zähe Blättchen trennbar, macht auf Papier keinen Fettfleck; geruch- und geschmacklos; spec. Gewicht 0,870; ist Nichtleiter der Electricität; in gelinder Wärme (bei $+43^\circ,75$) schmilzt es zu einem farblosen Oel, in verschlossenen Gefäßen stärker erhitzt, verflüchtigt es sich unverändert und läßt sich überdestilliren. Der Flamme in Masse dargeboten brennt es nicht, dagegen mittelst eines Dochts, oder wenn es unter Luftzutritt bis zum Verdampfen erhitzt wird, läßt es sich leicht entzünden und brennt mit glänzender nicht rauchender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Merkwürdig ist dieser Körper besonders wegen seinem indifferenten Verhalten gegen andere. Weder Chlor, Salpetersäure, Salzsäure, noch Vitriolöl wirken selbst in der Hitze verändernd darauf (nach *Jules Gay-Lussac* wird es durch rauchendes Vitriolöl allerdings in der Hitze langsam zersetzt), ebensowenig Kalium und Alkalien, mit denen es sich nicht verbindet. (Wegen diesem indifferenten Verhalten gab ihm der Entdecker den Namen Paraffin, von *parum affinis*). In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Alkohol; dagegen lösen es leicht Aether und ätherische Oele, weniger die fetten Oele; mit natürlichen

festen Fetten, Camphor und Naphtalin vereinigt es sich nicht, mit Stearin verbindet es sich. — Offinell ist Paraffin nicht, doch ist es Bestandtheil der Wachsbutter, und kann Anwendung zu Lichtern finden.

Eupion. Formel = $C_6 H_{12}$ (*Hefs*). Ist von *Reichenbach* entdeckt und von demselben nach dem griechischen $\Pi\acute{\iota}\nu$ Fett und der Präposition $\alpha\upsilon$ rein, edel, bezeichnend, gebildet. — Es bildet sich unter gleichen Umständen wie das Paraffin bei der trockenen Destillation organischer Substanzen mit demselben. — Man erhält es auch mit Paraffin gemischt bei der Bereitung desselben, und es läßt sich durch vorsichtige wiederholte Destillation von demselben trennen. Am reichlichsten gewinnt man es aus rectificirtem Thieröl, oder aus den Destillationsprodukten des Rüböls, welches man nach und nach in kleinen Mengen mit ungefähr $\frac{1}{4}$ Vitriolöl, unter tüchtigem Umschütteln versetzt, die über der schweren rothen Verbindung stehende hellgelbe Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl und Zusatz von etwas Salpeter bis zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt, welche Operation mit derselben Menge Vitriolöl (ohne Salpeter) wiederholt wird. Durch wiederholtes Waschen mit Kalilauge und Wasser, ferner durch vorsichtiges Destilliren und Entwässern des Destillats unter der Luftpumpe mit Vitriolöl, endlich Behandeln desselben mit Kalium, bis sich dieses nicht mehr färbt, wird es vollkommen gereinigt. — Die *Eigenschaften* dieser Substanz sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare farblose Flüssigkeit, so dünnflüssig als Alkohol, fühlt sich nicht fettig, sondern weniger mild als Wasser an, ein Stopfer damit getränkt, knirscht beim Verschließen eines Gefäßes; von angenehmem Geruch und geschmacklos; spec. Gewicht 0,740. Ist flüchtig, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur langsam ohne Rückstand, macht auf Papier einen Oelfleck, der aber nach einiger Zeit verschwindet, kocht bei gewöhnlichem Luftdruck bei $+47^\circ$ und destillirt ohne Veränderung über; ist Nichtleiter der Electricität. Läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mittelst eines flammenden Körpers entzünden, verbrennt aber, bis zum Kochen erhitzt, oder mittelst eines Dochts, mit glänzender Flamme ohne Rufsabsatz. — Es verhält sich gegen die meisten übrigen Körper eben so indifferent wie Paraffin, wird namentlich weder durch den Sauerstoff der Luft, noch Salpetersäure, Vitriolöl u. s. w., so wie Kalium, Alkalien und schwere Metalloxide verändert oder aufgelöst; Chlor absorbirt es zwar, läßt es aber beim Erwärmen ohne Veränderung wieder fahren. Schwefel und Phosphor löst es in der Kälte nicht, aber in der Wärme, beim Erkalten fallen sie größtentheils wieder heraus. — In Wasser ist es *völlig* unlöslich, auch schwerlöslich in gewöhnlichem Alkohol, leichter in absolutem, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Feste Fette, Naphtalin, Camphor, Wachs und Paraffin löst es in ziemlicher Menge. Die meisten Harze löst es nur schwierig und theilweise, aber Cautschuck in der Hitze vollständig, die Lösung trocknet an der Luft zu einem trocknen Firnifs aus. — Nach der Untersuchung von *Hefs* ist es ein Produkt der Schwefelsäure auf Brandöle. Die Zusammensetzung der Brandöle fand *Hefs* = $C H_2$; 6 Atome davon gaben, mit 2 At. Schwefelsäure erhitzt:

1 At. Eupion	=	C_6	H_{12}	
1 At. Kohlensäure	=	C		O_2
2 At. schweflige Säure	=	S_2		O_4
6 At. Kohlenwasserstoff	=	C_6	H_{12}	
2 At. Schwefelsäure	=	S_2		O_6 .

Kapnomor. Entdeckt von *Reichenbach*. (Der Name von $\kappa\alpha\pi\nu\omicron\varsigma$ Rauch und $\mu\omicron\iota\tau\alpha$ Antheil.) Findet sich ebenfalls im Theeröl des Buchentheers, so wie überhaupt organischer Substanzen. Das Theeröl wird einer fractionirten Destillation unterworfen. In dem zuletzt übergehenden schweren Oele ist Kapnomor, mit Kreosot u. s. w., enthalten. Die im Oele enthaltene Essigsäure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, das ausgeschiedene Oel aber in Kalilauge von 1,20 spec. Gew. geschüttelt. Die geklärte

Flüssigkeit wird bis zum Kochen erhitzt, um Eupion fortzutreiben, und dann mit Schwefelsäure gesättigt. Das sich dabei ausscheidende Oel wird 3—4 und mehrmals mit Kalilauge von 1,12, dann von 1,08 und endlich von 1,05 spec. Gew. gemischt und bis nahe zur Trockne destillirt, das Destillat wieder auf die eben beschriebene Weise behandelt, bis sich alles ohne Rückstand in sehr schwacher Kalilauge löst. Das letzte, in schwachem Kali unlösliche Oel ist das an Kapnomor reichste. — Zur Entfernung von anhängendem Kreosot wird es nochmals mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. geschüttelt, dann abgenommen, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt und roth färbt. Hierauf wird sie mit Wasser vermischt, das abgeschiedene Oel abgenommen, die Schwefelsäure mit Ammoniak gesättigt, das sich abscheidende Oel wieder entfernt, und die Flüssigkeit abdestillirt. Gegen das Ende, wenn das Salz trocken zu werden anfängt, destillirt Kapnomor über; dieses wird auf dieselbe Weise nochmals behandelt, dann wieder destillirt und über Chlorcalcium entwässert. Das Kapnomor ist rein, wenn es einen gewürzhaften Geruch hat und mit Schwefelsäure nicht mehr blau wird.

Das Kapnomor ist ein wasserhelles, ungefärbtes, flüchtiges, Licht stark brechendes Oel, von Geruch nach Ingwer, mit einem hintennach stechenden Geschmack. Spec. Gew. = 0,9775; ist Nichtleiter der Electricität, ganz neutral, kocht bei $+185^{\circ}$, unverändert destillirbar, brennt in einem Docht mit rufsender Flamme. Es löst sich fast nicht in Wasser, doch nimmt es Wasser auf; löst sich in Alkohol und Aether, in flüchtigen, fetten und Brand-Oelen. Es löst Phosphor, Schwefel und Selen. Mit den Salzbildnern geht es unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure Verbindungen ein.

Mit Schwefelsäure mischt es sich mit rother Farbe, verbindet sich mit derselben und geht dann Verbindungen mit Basen ein, analog den benzoeschwefelsauren und naphthalinschwefelsauren Verbindungen. Das kapnomorschwefelsaure Kali ist kristallisirbar. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure, Kohlenstickstoffsäure und in eine neue nicht untersuchte kristallisirte Substanz verwandelt. Von den organischen Säuren wird das Kapnomor bloß etwas von Essigsäure gelöst, dagegen löst es viele organische Säuren auf. — Kalium und Natrium werden in Kapnomor wenig verändert, ebensowenig wirken Alkalien und alkalische Erden.

Cedriret (von *Reichenbach* entdeckt). Das rectificirte Theeröl wird zur Entfernung der Essigsäure mit kohlen-saurem Kali gesättigt, hierauf durch Behandlung mit Kali von dem darin unlöslichen Eupion, Kapnomor und Mesit befreit, und dann das Kali mit Essigsäure gesättigt. Hierbei scheidet sich aufgelöstes Oel ab und ein Theil bleibt noch mit dem essig-sauren Kali in Verbindung, von dem es durch Destillation geschieden wird. Sobald das Uebergehende mit schwefelsaurem Eisenoxidul einen rothen Niederschlag giebt, sammelt man auf, was noch übergeht, dieß ist das *Cedriret*. Es kristallisirt aus einer Eisenvitriollösung in feinen rothen Nadeln, läßt sich entzünden und brennt mit Flamme. In der Hitze wird es zerlegt, Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe, Salpetersäure zersetzt es gänzlich. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, Eupion, Picamar, Kapnomor und Steinöl. Es löst sich in Kreosot mit Purpurfarbe, und kann durch Alkohol kristallinisch daraus gefällt werden. Es verursacht wahrscheinlich die Farbenänderungen des Holztheers.

Pittakall (von *Reichenbach* entdeckt). Wenn man das letzte schwere Destillat vom Theeröl größtentheils mit Kali sättigt, so dafs es nur noch schwach sauer ist, und setzt dann Barythydrat zu, so wird das Oel, wenn es an der Luft getrocknet wird, dunkelblau. Nur Baryterde bringt diese Reaction hervor. Die Reindarstellung des Pittakalls ist nicht bekannt gemacht. In reinem Zustande besitzt es folgende Eigenschaften: Aus seinen

Auflösungen gefällt erscheint es in spröden, abfärbenden, dunkelblauen Massen mit Kupfer-Strich und -Glanz. Es ist geschmack- und geruchlos, nicht unzerstört destillierbar, giebt bei der Destillation Ammoniak. In Wasser ist es unlöslich, löslich aber in Säuren, und nur aus Essigsäure mit unveränderter Farbe durch Alkalien abscheidbar. Die Auflösung in Essigsäure wird durch die kleinste Spur Alkali schon blau gefärbt. — Es verbindet sich mit Thonerde und Zinnoxid, und kann auf Zeuge niedergeschlagen werden, wobei es ein Blau giebt, das durch Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin nicht geändert wird. Darauf bezieht sich der Name Pittakall (von *καλλος* schön und *πιττα* Harz). Zusammensetzung unbekannt.

Chrysen und Pyren.

Diese von *Laurent* entdeckte Körper sind Produkte der trocknen Destillation fetter, harziger Körper, so wie der Steinkohlen, und werden aus dem Theer der Leuchtgas-Fabriken durch eine neue Destillation erhalten. Die zuletzt übergehenden Produkte bestehen aus einer gelben oder röthlichen weichen Masse, und einem dicken Oele, in dem sich Kristallblättchen erkennen lassen; der Hauptbestandtheil der in dem Hals der Retorte verdichteten Masse besteht aus Chrysen, in der Vorlage befindet sich das Pyren. Beide lassen sich durch Aether trennen, indem sich das Pyren löst, während Chrysen zurückbleibt. Durch Abkühlung des Aethers, der zum Reinigen des Chrysens gedient hat, in einem Kältemischung kristallisirt das Pyren aus.

Chrysen. Formel $C_5 H_2$ (*Laurent*). In reinem Zustande gelb, pulvrig, kristallinisch, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether, wenig in siedendem Terpentinöl und daraus kristallisirbar.

Durch Salpetersäure, Brom und Chlor, so wie durch Schwefelsäurehydrat wird Chrysen zersetzt. Sehr kleine Quantitäten Chrysen färben Schwefelsäurehydrat in der Wärme schön grün.

Chrysen schmilzt bei $230 - 235^\circ$ und erstarrt kristallinisch nadelförmig, in höherer Temperatur ist es unter theilweiser Zersetzung flüchtig, auf glühenden Kohlen entzündlich.

Der Formel nach besitzt Chrysen die nämliche Zusammensetzung wie *Idrialene*.

Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus dem Chrysen eine gelbrothe unlösliche Verbindung (*nitrite de Chrysenase*), sie ist nach der Formel $C_{12} H_6 O_4 N_2$ zusammengesetzt; durch weitere Behandlung mit Salpetersäure entsteht ein neuer Körper, der nach der Formel $C_{24} H_{10} N_4 O_9$ zusammengesetzt ist (*Nitrite de Chrysene*).

Pyren. Formel $C_{10} H_2$ (*Laurent*). Aus Alkohol kristallisirt das Pyren in rhomboidalen microscopischen Blättchen, es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, aus beiden kristallisirbar, in Terpentinöl ist es leicht löslich; es schmilzt bei $170 - 180^\circ$ und gesteht zu einer im Bruch blättrig-kristallinischen Masse; destillirt in höherer Temperatur ohne Veränderung. Durch Schwefelsäure wird Pyren verkohlt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Pyren entsteht eine Verbindung, zusammengesetzt nach der Formel $C_{15} H_{10} O_4 N_2$. (*Laurent* bezeichnet sie mit *nitrite de pyrenase*.)

Brandöl und Brandharz.

Die beschriebenen Produkte der trocknen Destillation des Holzes sind stets begleitet von flüchtigen öl- oder salbenartigen, mehr oder weniger gefärbten Substanzen, welche die Hauptmasse des sogenannten Theers ausmachen. Der Theer enthält eine beträchtliche Menge Ammoniak, von dem sich übrigens eine gewisse Menge auch an Essigsäure gebunden in der wässerigen Flüssigkeit vorfindet.

Durch wiederholte Destillation mit Wasser von den flüchtigsten ölartigen Verbindungen befreit, hinterläßt der Theer eine den Harzen ähnliche Substanz, die sich leicht mit Alkalien verbindet.

Produkte der trocknen Destillation der Braunkohle.

Unter den Produkten der Destillation der Braunkohlen verdient als das Bemerkenswerthe ein butterartiges brenzliches Oel erwähnt zu werden, von dem in der Medicin, nach den Erfahrungen von Dr. *Lucas*, gegen Gicht und Lähmung nützliche Anwendungen gemacht worden sind. Die Braunkohlen enthalten sehr ungleiche Mengen einer durch Alkohol und Aether ausziehbaren Materie, die in ihren Eigenschaften zwischen Harz und Bergtalg steht und vorzugsweise das erwähnte Destillationsprodukt zu liefern scheint. *Bley* erhielt von 36 Pfund Braunkohlen 6 Unzen brenzliches Oel von butterartiger Consistenz, graubrauner Farbe, von durchdringendem Geruch, dem ätherischen thierischen Oele ähnlich, und ein Brandharz, was dem Castoreum sehr ähnlich riecht. Die übergehende wässrige Flüssigkeit besaß eine alkalische Reaction und enthielt schwefelsaures und essigsames Ammoniak, so wie Salmiak. Nach *Bley* ist das empyreumatische Braunkohlenöl kreosothaltig, und *J. E. Simon* erhielt aus dem Braunkohlentheer durch eine neue Destillation ein flüchtiges paraffinhaltiges Oel, was in sofern sich ähnlich wie flüchtiges Bernsteinöl verhält, als es mit Salpetersäure ein harzartiges Produkt liefert, was identisch ist in allen seinen physikalischen Eigenschaften mit dem sogenannten künstlichen Moschus.

Produkte der Destillation der Steinkohlen.

Die Steinkohlen liefern bei der trocknen Destillation im Anfange derselben vorzüglich brennbare Gase, welche Gemenge sind von Sumpfgas, ölbildendem Gas, Schwefelwasserstoffgas und Wasserstoffgas. Das relative Verhältniß dieser Gase wechselt je nach der Temperatur, in welcher die Destillation vorgenommen wurde, und kann ziemlich genau durch das spezifische Gewicht derselben bemessen werden. Es ist bekannt, daß ölbildendes Gas durch eine hohe Temperatur zerlegt wird in Kohle, die sich absetzt, und in Sumpfgas, daß das Sumpfgas zuletzt unter denselben Bedingungen sich zersetzt in Kohle und Wasserstoffgas; es wird durch Schwefel, welcher in allen Steinkohlen in der Form von Schwefelkies enthalten ist, zerlegt in Kohle und Schwefelwasserstoff.

Der in den Fabriken von Leuchtgas erhaltene Theer enthält Ammoniak und eine Menge der merkwürdigsten Produkte, von denen manche stickstoffhaltig sind und den Charakter der organischen Basen besitzen. Die flüchtigen stickstofffreien Produkte sind mehrere an Flüchtigkeit ungleiche Oele, Karbolsäure, Naphtalin etc. Unter den wässrigen Produkten der Destillation verdient hier kohlen-saures Ammoniak noch besonders erwähnt zu werden.

Karbolsäure und Phenylverbindungen.

Durch Behandlung des bei der Rectification von Steinkohlentheer erhaltenen flüchtigen Oels mit Kalkmilch erhielt *Runge* eine in Wasser lösliche Verbindung, aus der sich durch Zusatz von Säuren ein ölartiger Körper abschied, welcher die Eigenschaft besaß, mit allen Basen salzartige Verbindungen zu bilden; er ist von ihm unter dem Namen *Karbolsäure* beschrieben worden. *Laurent* erhielt den nämlichen Körper durch Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalilauge an Kali gebunden, er beschrieb ihn als das Hydrat eines organischen Oxids, dem er den Namen *Phenyl* beilegte; der letztere ist in den von der Karbolsäure abgeleiteten Verbindungen beibehalten worden.

Die von *Laurent* untersuchten Verbindungen sind:

Karbolsäure	$C_{12} H_{10} O, H_2 O$
Karbol-Schwefelsäure	$C_{12} H_{10} O, H_2 O, 2SO_2$
Chlorphenessäure	$C_{12} H_6 Cl_2 O, H_2 O$
Chlorphenissäure	$C_{12} H_4 Cl_6 O, H_2 O$ (identisch mit <i>Erdmann's</i> Chlorindoptensäure).
Bromphenissäure	$C_{12} H_4 Br_6 O, H_2 O$
Nitrophenessäure	$C_{12} H_6 (2N_2 O_4) O, H_2 O$
Nitrophenissäure	$C_{12} H_4 (3N_2 O_4) O, H_2 O$ (identisch mit Picrin- säure).

Karbolsäure, Phenylhydrat. Dieser Körper ist in vorzüglicher Menge in dem rectificirten Steinkohlentheeröl enthalten, was bei $150-200^\circ$ übergeht. Zur Darstellung schüttelt man dieses Oel mit seinem doppelten Volumen einer mäfsig starken Kalilauge, oder Kalkmilch, scheidet die wässrige Schicht von dem obenaufschwimmenden Oele ab und versetzt sie mit Salzsäure, wodurch Karbolsäurehydrat in der Form eines schweren Oels abgeschieden wird. Zur weiteren Reinigung unterwirft man sie der Rectification für sich oder mit Zusatz von 5 p. c. Kalihydrat (*Runge*). Im Anfang geht ein Gemenge von Karbolsäure mit Wasser, zuletzt reines Karbolsäurehydrat über.

Das Karbolsäurehydrat stellt für gewöhnlich eine farblose ölähnliche Flüssigkeit ohne Wirkung auf Lackmus und Curcuma dar, von starkem Lichtbrechungsvermögen. Unter Umständen, deren Grund *Runge* nicht erforschen konnte, erhält man diese Säure kristallisirt und zwar oft in zweizölligen durchsichtigen Nadeln, die bei 15° noch nicht schmelzen; jedoch verliert diese kristallisirte Substanz das Vermögen, ihre feste Form zu behaupten, selbst in verschlossenen Gefäßen, aus unbekanntem Gründen. (*Runge*, Pogg. XXXII. S. 310.)

Die Kristalle des Karbolsäurehydrats, mit Luft in Berührung, werden schnell flüssig; es scheint, dafs eine Spur Feuchtigkeit hinreicht, um sie flüssig zu machen; denn die Analyse der flüssigen und festen Substanz gab *Laurent* sehr nahe die nämliche Zusammensetzung. (*Ann. de chimie et de phys.* T. III. 1841. p. 199.)

Das kristallisirte Karbolsäurehydrat schmilzt bei $34-35^\circ$ und siedet bei $187-188^\circ$ (*Laurent*), bei $197,5^\circ$ (*Runge*); die flüssige Substanz ist farblos durchsichtig, öllartig, im Geruch dem Biebergel oder Kreosot äusserst ähnlich, der Geschmack ist brennend ätzend. Auf die Haut gebracht entsteht ein Brennen, mit Wasser benetzt erscheint die Stelle weifs und erhaben, sie wird später roth und glänzend und schuppt sich ab. Mit Karbolsäure benetzte Baumwolle auf den Schenkel eines Kaninchens gelegt, bewirkt ein Zusammenziehen des Felles, nach 12 Stunden zeigt sich dieses wie am Muskel angeklebt, hat eine schorfartige Härte und ist wie abgestorben. Auf blutende Wunden gebracht bringt es eine Gerinnung hervor, ohne die Blutung zu stillen.

Das Karbolsäurehydrat besitzt ein spec. Gewicht von 1,062 bei 20° (*Runge*), von 1,065 bei 18° (*Laurent*), es ist in einer Flamme entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, es löst in der Wärme Schwefel und Iod in reichlicher Menge und ohne davon eine Veränderung zu erfahren auf. Durch Chlor und Brom wird es unter Salzsäureentwicklung zersetzt, durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in Picrinsalpetersäure über.

Taucht man einen Eichenspan in Karbolsäure und dann in mäfsig starke Salpetersäure, so nimmt er eine dunkelblaue Farbe an, die sehr bald in braun übergeht (*Runge, Laurent*), dieselbe erscheint mit Salzsäure (*Runge*).

Schwefelsäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen ohne Veränderung mit Karbolsäurehydrat mischen, eine Mischung beider zu gleichen Volumtheilen löst sich vollständig in Wasser (*Runge*), sie enthält Karbol-schwefelsäure (*Laurent*). Mit Weingeist, Alkohol, Aether ist das Karbolsäurehydrat in allen Verhältnissen mischbar, 100 Theile Wasser lösen

bei 20° 3,26 Theile auf, Zusatz von Kochsalz scheidet den gelösten Theil ölartig ab. (*Runge*.)

Das Verhalten der Karbolsäure zu organischen Stoffen ist ganz interessant, und es soll deshalb, da es mancher nützlichen Anwendungen fähig ist, etwas ausführlicher beschrieben werden.

Indigo löst sich bei 100° in Karbolsäure mit hochblauer Farbe, die Lösung ist mit Alkohol und Aether ohne Veränderung mischbar, sie entfärbt sich übrigens nach einigen Stunden. Cautschuck und Bernstein werden davon nicht gelöst. Colophonium löst sich darin vollständig. Copal zerfließt darin zu einem dicken fadenziehenden Firnifs, der sich in mehr Karbolsäure vollkommen löst. An der Luft entweicht nach und nach die Karbolsäure und es bleibt ein glänzender Ueberzug zurück, der noch nach 6 Monaten eine weiche Beschaffenheit zeigt.

Abgeschnittene frische Pflanzen verwelken in einer gesättigten wässrigen Karbolsäurelösung sehr schnell. Ins Auge gestrichen verursacht die nämliche Lösung sehr heftigen Schmerz; Blut damit gemischt, gerinnt augenblicklich. Auf Blutegel und Fische wirkt sie äußerst giftig, sie sterben in wenigen Minuten und ohne convulsivische Bewegungen, die todtten Thiere trocknen an der Luft ohne zu faulen. Schwache Leimaufösungen werden durch Karbolwasser nicht getrübt, in concentrirten Lösudgen entsteht eine milchige Trübung, die bei mehr Wasser verschwindet. Trockner Leim quillt in Karbolwasser nicht auf, sondern verwandelt sich in eine zähe, weisse, klebrige Masse. Eiweifs gerinnt mit Karbolwasser zu einer weissen fadenartigen Masse, die bei einem Ueberschufs von Eiweifs in Wasser gelöst wird. Die unlösliche Verbindung trocknet zu einer durchsichtigen hornartigen Masse. Milch (Käsestoff) gerinnt mit Karbolwasser nicht, es sondern sich nur einige Flocken ab. Starkkriechender Käse verliert im Karbolwasser allen Geruch und wird weich und schmierig.

Durch Kalkmilch enthaarte Thierhaut wird auf der Haarseite, in Karbolwasser liegend, weifs, nach dem Trocknen hornartig und durchscheinend, in Wasser wird sie wieder weich und schlüpfrig wie eine frische Haut, *fault aber nicht mehr*. Ein mit Kalk nicht zubereitetes Hammelfell verhält sich auf eine andere Weise, das Karbolwasser giebt ihm eine lederartige Beschaffenheit, und nimmt ihm die Fähigkeit, in Wasser wieder weich und schlüpfrig zu werden. Schweinsblase wird in Karbolwasser weifs, nach dem Trocknen durchsichtig und spröder. Rohes Rindfleisch nimmt darin eine braune Farbe an, trocknet alsdann zu einer harten Masse ein, die durch Kochen nicht weich wird.

Faulendes Fleisch und faulende Fische verlieren in Karbolwasser augenblicklich ihren Geruch, ebenso Menschenexcremente; Harn damit gemischt, fault nicht. In allen angeführten Fällen geht die Karbolsäure eine Verbindung mit den Thierstoffen ein.

Kalium mit Karbolsäurehydrat zusammengebracht, bewirkt eine Entwicklung von Wasserstoffgas, es entsteht eine feste weisse kristallinische Masse, eine salzartige Verbindung von Kali mit Karbolsäure. (*Runge, Laurent*.)

Karbolsaure Salze. Karbolsäure verbindet sich leicht mit Metalloxiden und bildet damit mehrentheils lösliche Salze; sie sättigt die Alkalien vollkommen, allein die Salze besitzen eine alkalische Reaction auf Pflanzenfarben. Kalilauge verliert durch Sättigung mit Karbolsäure ihr Vermögen, das neutrale gelbe chromsaure Bleioxid in rothes basisches Salz zu verwandeln, und Ammoniak damit gesättigt verliert seine ihm eigenthümliche Wirkung auf Kupferoxidsalze.

Alle löslichen karbolsauren Salze ertheilen dem damit getränkten Fichtenholz die Eigenschaft, durch Befeuchten mit Salzsäure nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde intensiv dunkelblau zu werden.

Karbolsaures Kali. Diese Verbindung entsteht, wenn man Steinkohlentheeröl mit einer höchst concentrirten Kalilauge mischt; das Ganze ex-

starrt meistens zu einer kristallinischen Masse. Trocknes kohlen-saures Kali wird von Karbolsäure gelöst, die Mischung entwickelt keine Kohlen-säure (*Runge*); durch die Einwirkung von Kalium auf Karbolsäurehydrat erhält man unter Entwicklung von Wasserstoff kristallisirtes karbolsaures Kali, was nach dem Waschen mit Aether rein zurückbleibt. Das trockne Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Karbolsaurer Baryt. *Laurent* erhielt aus Barytwasser, was, mit Karbolsäure übersättigt, zur Austreibung der überschüssigen Säure gekocht und zuletzt im leeren Raume abgedampft worden war, einen kristallinischen Salzrückstand, dessen Zusammensetzung, nach dem Barytgehalt berechnet, der Formel $C_{12}H_{10}O, BaO + 2aq$ entspricht.

Karbolsaurer Kalk. Kalkhydrat löst sich mit großer Leichtigkeit in der Karbolsäure unter Abscheidung von Wasser zu einem klaren Syrup, der sich in mehr Wasser vollständig auflöst. In der mit Kalk gesättigten wässrigen Auflösung sind auf 100 Karbolsäurehydrat enthalten 48,35 Kalk. Die Auflösung ist alkalisch und wird durch eingeleitete Kohlensäure theilweise zersetzt. Eine concentrirte wässrige Lösung von karbolsaurem Kalk wird durch Zusatz von Alkohol in weissen kristallinischen Körnern gefällt. (*Runge*.)

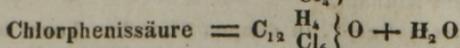
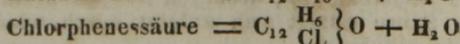
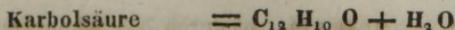
Karbolsaures Bleioxid. Die Karbolsäure bildet mit Bleioxid drei Verbindungen. Neutrales karbolsaures Bleioxid ist flüssig, farblos, ölar-tig, löslich in Weingeist; durch Zusatz von Wasser wird es zersetzt in ein weisses basisches Salz und in Karbolsäure, letzteres erhält man als einen weissen, frischgefälltem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag durch Zusatz von basisch essigsauerm Bleioxid zu einer wässrigen Lösung von Karbolsäure; beim trocknen Erhitzen auf 200° schmilzt dieses Bleisalz und entläßt in höherer Temperatur reine Karbolsäure, später kommen Zersetzungsprodukte derselben. Bei 200° getrocknet enthält dieses Bleisalz 65,08 Bleioxid, was einer Verbindung von 2 At. Karbolsäure mit 3 At. Bleioxid entspricht.

Karbolschwefelsäure, Phenschwefelsäure (*Laurent*). Formel: $2SO_3, C_{12}H_{10}O + aq$ (*Laurent*). Eine Mischung von gleichen Theilen Karbolsäure und Schwefelsäurehydrat löst sich ohne Rückstand in Wasser (*Runge*), mit kohlen-saurem Baryt gesättigt bleibt in der Flüssigkeit ein Barytsalz, was durch Abdampfen kristallisirt und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt wird; es fällt aus einer kochend gesättigten Lösung in Alkohol in Gestalt eines weissen Breies nieder, der aus sehr kleinen microscopi-schen Nadeln besteht. An der Luft getrocknet ist es nach der Formel $2SO_3, C_{12}H_{10}O, BaO, 4aq$ zusammengesetzt. Drei Atome Wasser entwei-chen bei 100° . (*Laurent*.)

Aus dem Barytsalz erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure Karbolschwefelsäure, sie schmeckt sauer und trocknet zu einem Syrup ein. Die Ammoniakverbindung dieser Säure ist kristallisirbar, durch Behandlung mit siedender Salpetersäure erhält man damit Picrinsalpetersäure.

Zersetzungsprodukte der Karbolsäure durch Chlor und Brom.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Karbolsäure entstehen zwei Zer-setzungsprodukte von sauren Eigenschaften. *Laurent*, welcher sie ent-deckte, bezeichnet die eine mit *Chlorphenessäure*, die andere mit *Chlorphenissäure*; sie entstehen beide durch Substitution einer gewissen Quan-tität Wasserstoff in der Karbolsäure durch eine gleiche Anzahl von Aequi-valenten Chlor. Bei der Bildung der Chlorphenessäure werden durch die Einwirkung von 8 At. Chlor auf 1 At. Karbolsäure, 4 At. Salzsäure gebildet und die andern 4 At. Chlor treten an die Stelle des hinweggenom-menen Wasserstoffs. Eine ganz ähnliche Zersetzung geht bei der Bildung der Chlorphenissäure vor sich.



Nach den Untersuchungen von *Laurent* ist die Chlorphenissäure identisch in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung mit *Erdmann's* Chlorindoptensäure, was durch spätere Analysen dieser Säure aus Indigo von *Erdmann* bestätigt worden ist.

Chlorphenessäure. Diese Säure besitzt eine ölartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch, sie ist nicht in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; durch die Einwirkung von Chlor geht sie in die folgende Säure über.

Chlorphenissäure. Am einfachsten und in grösster Menge erhält man diese Säure, wenn das flüchtige Oel des Steinkohlentheers, was bei 170 — 190° siedet, mit Chlor theilweise gesättigt, sodann der Destillation unterworfen wird, und das Destillat, von dem man das im Anfang und das zuletzt Uebergehende getrennt hat, einer neuen Behandlung mit Chlor so lange unterwirft, bis es zu einer weichen kristallinischen Masse geworden ist. Man behandelt diese Masse mit wässerigem Ammoniak, bringt die Mischung zum Sieden und läßt die Flüssigkeit nach dem Filtriren erkalten, wo das Ammoniaksalz der Chlorphenissäure kristallisirt, aus dessen Auflösung die Chlorphenissäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Die Chlorphenissäure besteht aus kleinen nadelförmigen Kristallen, welche bei 44° schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen weissen langen Nadeln sublimiren. Diese Säure besitzt einen widrigen, sehr haftenden Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether; sie löst sich in Schwefel- und Salzsäure und giebt mit Salpetersäure behandelt ein kristallinisches Produkt.

Durch die Einwirkung des Broms auf Karbolsäure entsteht *Bromphenissäure*, $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Br}_6 \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$ (*Laurent*). — Mit *satzsaurem Chlorophenis* bezeichnet *Laurent* das von *Mitscherlich* entdeckte Chlorbenzid, $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Cl}_{12}$ oder $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{Cl}_6 + \text{Cl}_6 \text{H}_6$. In einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat treten 3 Aeq. Salzsäure aus diesem Körper aus und es bleibt $\text{C}_{12} \text{Cl}_6 \text{H}_6$, eine Verbindung, die *Laurent Chlorophenis* genannt hat, obwohl sie aus den Phenylverbindungen nicht dargestellt werden kann.

Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf flüchtiges Steinkohlentheeröl.

Durch die Behandlung des flüchtigen Steinkohlentheeröls mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei Zersetzungsprodukte, von denen *Laurent* es wahrscheinlich gemacht hat, dafs sie aus der Karbolsäure entspringen. Beide enthalten die Bestandtheile der salpetrigen oder Untersalpetersäure, und sind ziemlich starke Säuren, die mit Basen charakteristische schöne Salze bilden. Die eine dieser Säuren bezeichnet *Laurent* mit *Nitrophenessäure*; die andere, *Nitrophenissäure*, ist identisch mit der aus Seide, Indigo, Salicin etc. auf einem ganz gleichen Wege entstehenden Picrinsalpetersäure. Wir beschreiben nur die erste dieser Säuren, da in Beziehung auf die andere durch *Laurent's* Untersuchung nichts Neues hinzugefügt worden ist.

Nitrophenessäure. Formel $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O}_9 + \text{H}_2 \text{O}$ (*Laurent*). Mischt man nach *Runge* gleiche Theile Karbolsäure und Salpetersäure von 1,270 spec. Gewicht, so entsteht unter Erhitzen und Aufbrausen eine rothbraune Materie, welche nach *Laurent*, in der Siedhitze in verdünntem Ammoniak gelöst, nach dem Filtriren und Erkalten unreines nitrophenessaures Ammoniak giebt, was man durch fortgesetzte Kristallisation reinigt. Zuletzt löst man alles erhaltene Ammoniaksalz in siedendem Wasser und

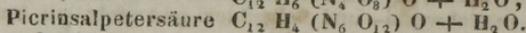
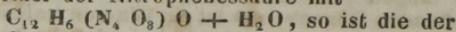
versetzt die Auflösung mit Salpetersäure, wodurch Nitrophenessäure gefällt wird. Die erhaltene Säure reinigt man zuletzt durch wiederholte Kristallisationen aus heissem Alkohol.

Die Nitrophenessäure ist hellgelb, in dünnen Blättchen kaum merklich gelb, sie ist geruchlos, in ihren Auflösungen von sehr bitterm Geschmack. Sie kristallisirt in geraden rechtwinklichen Prismen, sie schmilzt bei 104° und geseht nach dem Erkalten zu einer blättrig-kristallinischen Masse; in einem Luftstrom ist sie unzersetzt flüchtig, rasch und stark erhitzt verpufft sie mit rother Flamme und Rufsabsatz. Sie ist schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser löslich, und wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. In der Wärme löst der Alkohol etwa ein Viertel seines Gewichtes; sie ist löslich in Salzsäure und Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung. Durch kochende Salpetersäure wird sie rasch in Picrinsalpetersäure übergeführt. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung, oder mit Kalk und einem Eisenoxidulsalz, erleidet sie ganz ähnliche Veränderungen wie die Picrinsalpetersäure.

Nitrophenessäure Salze. In den nitrophenessäuren Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aeq. Metalloxid, mit Bleioxid bildet sie zwei basische Salze; sie sind mehrentheils von einer glänzend gelben oder rothen Farbe, das Baryt- und Kalisalz sind besonders ausgezeichnet, beide enthalten Kristallwasser, das Kalisalz 1 At., das Barytsalz 5 Atome. Das Silbersalz ist schwerlöslich in Wasser, in verdünnten Auflösungen erhält man keinen Niederschlag, es ist löslich in Weingeist.

Alle diese Salze verpuffen beim Erhitzen; stärkere Säuren scheiden aus ihren Auflösungen Nitrophenessäure ab.

Bezeichnet man die Formel der Nitrophenessäure mit



Wie man leicht bemerkt, enthält nach letzterer Formel die Picrinsalpetersäure den ganzen Kohlenstoffgehalt der Karbolsäure.

Aus dem über Kupferoxid rectificirten Steinkohlentheeröl hat *Runge* durch Behandlung mit Alkalien und Säure ausser der beschriebenen Karbolsäure noch fünf andere Stoffe erhalten, von denen drei die Eigenschaft besitzen, sich mit Säuren zu verbinden und mit manchen kristallisirbare Salze zu bilden; die beiden andern Produkte sind Säuren.

Die drei basischen Materien nennt *Runge* *Kyanol*, *Leukol*, *Pyrrol*; die zwei Säuren *Brunol*- und *Rosolsäure*. Da die Eigenschaften dieser Körper Interesse darbieten, so sollen in dem Folgenden zuerst ihre Darstellung, sodann ihre Eigenschaften ausführlich beschrieben werden.

Der Weg, auf welchem *Runge* die drei basischen Körper erhielt, ist sehr umständlich und kann kaum eine Methode zur Darstellung genannt werden. Anstatt nämlich das Steinkohlöl mit einer Säure zu behandeln, um die darin enthaltenen Stoffe in der Form von Salzen von dem Oel zu scheiden, schüttelt *Runge* 12 Steinkohlöl, 2 Kalkhydrat und 50 Wasser abwechselnd 6—8 Stunden lang, filtrirt die wässerige Auflösung von dem aufschwimmenden Oele ab und unterwirft sie der Destillation, wodurch karbolsaures Ammoniak, Leukol, Pyrrol und Kyanol in die Vorlage übergehen, während im Rückstand Karbol-, Brunol- und Rosolsäure bleibt. Das Destillat übersättigt *Runge* mit Salzsäure und destillirt es zum zweitenmal, wodurch Karbolsäure und salzsaures Pyrrol entfernt werden. Ammoniak, Kyanol und Leukol bleiben an Salzsäure gebunden im Rückstand. Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge werden diese drei Substanzen von der Säure abgeschieden, bei der Destillation gehen sie mit Wasser in die Vorlage über. Das Destillat übersättigt *Runge* mit Essigsäure und unterwirft es einer vierten Destillation, das Uebergehende ist essigsaures Kyanol und Leukol, der grösste Theil des Ammoniaks bleibt als saures essigsaures Ammoniak zurück. Dem erhaltenen essigsauren

Kyanol und Leukol setzt man Oxalsäure zu und destillirt zum fünftenmal; hierbei wird die Essigsäure abgeschieden, und oxalsaures Kyanol, Leukol und Ammoniak bleiben in der Retorte. So lange hierbei reine Essigsäure übergeht, muß man zu dem Rückstände neue Portionen essigsäures Leukol und Kyanol zusetzen, bis das Uebergehende Kyanol enthält, was man daran sieht, daß es Fichtenholz gelb färbt. In diesem Fall ist die zugesetzte Oxalsäure gesättigt. Man dampft nun die Flüssigkeit in der Retorte, welche, wie erwähnt, oxalsaures Kyanol, Leukol und überdies noch Ammoniak enthält, im Wasserbade ab; der trockne Rückstand wird zu Pulver gerieben, er ist dunkelbraun, durch eine Materie gefärbt, welche in Alkohol leicht löslich ist. Zu ihrer Entfernung und zur Trennung des Leukol- und Kyanol-Salzes von dem Ammoniaksalze bringt man sie auf ein Filter und wäscht die Masse mit wenig Alkohol so lange, bis sie weiß geworden. Man fährt alsdann fort, Weingeist von 85 Procent aufzugießen, so lange dieser noch etwas auflöst. Durch dieß Verfahren gewinnt man oxalsaures Leukol und Kyanol in Auflösung, auf dem Trichter bleibt saures oxalsaures Ammoniak zurück. Man bringt die weingeistige Auflösung zur Trockne, löst das Gemenge von Leukol- und Kyanolsalz in der Wärme in wenig Wasser auf und läßt sie durch Verdampfen an der Luft kristallisiren. Zuerst bilden sich Kristalle von oxalsaurem Leukol in schönen Gruppen feiner Nadeln, später kristallisirt oxalsaures Kyanol in nesterartigen Anhäufungen von Blättchen; die letztern sind meistens bräunlich gefärbt. Man sondert beide Salze von einander und reinigt sie durch wiederholtes Auflösen und Kristallisiren aus Wasser und Weingeist. Das oxalsäure Leukol darf sich, mit einer Auflösung von Bleichkalk übergossen, nicht violettblau und Fichtenholzspäne nicht goldgelb färben, diese Reaction gehört dem Kyanolsalze an; letzteres ist schwierig von dem letzten Rest von Leukolsalz zu befreien. Das reine oxalsäure Kyanol darf, zwischen feuchten Fingern zerrieben, nicht phosphorartig riechen.

Man sollte denken, daß man zwei Destillationen sich ersparen könnte, wenn man das Gemenge von Leukol, Kyanol und Ammoniak, was man durch Destillation der salzsauren Salze dieser Basen mit Natronlauge erhält, geradezu mit Oxalsäure sättigen und wie zuletzt behandeln würde. Auch ist es wahrscheinlich, daß man durch bloßes Schütteln dieses Destillates mit Aether Leukol und Kyanol in Auflösung erhält.

Aus dem oxalsauren Kyanol erhält man durch Destillation mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Auflösung von Kyanol in Wasser, welche das Kyanol beim Schütteln mit Aether an den Aether abgibt, aus welchem man es durch freiwillige Verdunstung in Gestalt einer farblosen, öligen Flüssigkeit von schwachem aber eigenthümlichem Geruch erhält. Das Kyanol ist flüchtig, es verdunstet an der Luft; es löst sich in Wasser, diese Auflösung besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben; es ist in Aether und Alkohol löslich. Pflanzen und Blutegel sterben in seiner wässrigen Auflösung. Durch Salpetersäure wird es in eine braunschwarze Masse verwandelt. Schwefelsäure färbt es beim Erwärmen braun.

Das Kyanol enthält Stickstoff. Metallsalze werden davon kaum verändert, in Bleisalzen entstehen durch seine wässrige Auflösung weisse Fällungen. Die Salze des Kyanols sind farblos; essigsäures Kyanol ist bei 100° flüchtig, nicht kristallisirbar.

Versetzt man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuß von Kyanol, so erhält man nach dem Eintrocknen eine weisse, nicht zerfließliche Kristallmasse. Beim trocknen Erhitzen geht schwefligsaures Ammoniak über.

Salpetersaures Kyanol kristallisirt in farblosen, nicht zerfließlichen Nadeln; es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Salzsaures Kyanol. Dieses Salz ist im trocknen Zustande sublimirbar. Nach Runge's Analyse enthalten 100 Theile dieses Salzes 20,63 Salzsäure.

Oxalsaures Kyanol. Aus der wässrigen Auflösung kristallisirt dieses Salz in Blättchen, aus der weingeistigen in sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 100° unveränderlich sind; in höherer Temperatur entweicht

Kyanol, es bleibt ein saures Salz. In Aether, Alkohol und Wasser ist dieses Salz wieder löslich, wie die andern Kyanolsalze.

Der leicht erkennbare Charakter des Kyanols, von dem sein Name abgeleitet ist, besteht darin, dafs es mit einer Auflösung von Bleichkalk eine intensiv veilchenblaugefärbte Flüssigkeit bildet. Schüttelt man 1 Th. Steinkohlentheeröl mit einer Auflösung von 1 Th. Bleichkalk in 20 Th. Wasser, so färbt sich das Oel dunkelroth und die wässrige Flüssigkeit schön blau, ganz wie eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxid-ammoniak. Durch den Bleichkalk wird das Kyanol in eine Säure verwandelt, die mit Basen blaue Verbindungen bildet, sie ist in der Bleichkalklösung an den freien Kalk gebunden. Durch überschüssiges Calor wird sie zerstört, es entsteht in diesem Fall eine orangegelbe Verbindung.

Als ein zweites Erkennungsmittel des Kyanols kann die Eigenschaft seiner Salze betrachtet werden, Fichtenholz oder weisses Hollundermark intensiv gelb zu färben, eine Farbe, welche dem Chlor widersteht. Was in dem Holze gefärbt wird, ist nicht die Holzfaser, sondern ein aus dem Holze durch Wasser und Weingeist ausziehbarer Stoff; daher Papier, Baumwolle, Leinwand, Wolle und Seide keine gelbe Farbe davon annehmen.

Leukol. Das Leukol ist ölarartig, riecht durchdringend, namentlich mit feuchter Haut in Berührung phosphorartig; es bildet mit Oxalsäure ein kristallisirendes Salz. Der an Blausäure und Phosphor erinnernde starke Geruch, der sich aus dem Steinkohlöl entwickelt, wenn es mit Kalkbrei gemischt wird, rührt vom Leukol her.

Pyrröl. Dieser Stoff verflüchtigt sich mit der Karbolsäure, wenn die Kalkmilch, welche man mit Steinkohlöl geschüttelt hat, mit Salzsäure versetzt der Destillation unterworfen wird; es macht einen Hauptbestandtheil der flüchtigen Produkte thierischer Körper aus, und kann aus dem wässrigen empyreumatischen Ammoniak (dem sog. Knochen- oder Hornspiritus) am leichtesten erhalten werden, wenn man beim Sättigen desselben mit einer Mineralsäure die sich entwickelnden Gase (Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) durch mehrere Wouffische Flaschen mit Kalkmilch leitet; das sich mit entwickelnde Pyrröl wird von der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Durch Destillation derselben geht es mit Wasser über. Die erhaltene wässrige Auflösung ist farblos, sie riecht nach Teiower Rüben und zeichnet sich dadurch aus, dafs sie durch Salpetersäure hochroth gefärbt wird und einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan eine purpurrothe Farbe ertheilt. In reinem Zustande soll dieser Körper gasförmig seyn; das Pyrröl ist jedenfalls eine sehr eigenthümliche Basis, insofern sie durch Säuren aus ihrer Verbindung im Knochenspiritus ausgetrieben wird.

Sättigt man Steinkohlöl, was bei der Rectification unmittelbar vor dem Naphthalin übergeht, mit salzsaurem Gas und setzt nachher Wasser zu, so nimmt dieses die salzsaure Verbindung einer organischen Basis auf, die man durch Destillation mit Kalilauge in Form eines farblosen Oels daraus erhält. Ueber Kalihydrat rectificirt, wird es rein erhalten. Diese Basis besitzt keine oder nur eine schwache Reaction auf Pflanzenfarben, sie geht mit allen Säuren im Wasser leicht lösliche Verbindungen ein, und enthält 85,5 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 9,28 Stickstoff. Mit Platinchlorid entsteht in der salzsauren Auflösung ein gelber kristallinischer Niederschlag, nach dessen Platingehalt berechnet diese Basis nach der Formel $C_{18}H_{10}N_2$ zusammengesetzt ist. (Hofmann.)

Brunolsäure und Rosolsäure. Wenn die alkalische Flüssigkeit, die man durch Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Kalkmilch erhalten hat, mit einer Säure versetzt wird, so scheidet sich ein Gemenge von Karbolsäure, Brunol- und Rosolsäure ab. Unterwirft man das braune Oel mit Wasser der Destillation, so geht Karbolsäure über und es bleibt in der Retorte ein brauner pechartiger Rückstand, welcher die letztgenannten Säuren enthält. Man löst ihn in etwas Weingeist und mischt diese Lösung mit Kalkmilch, wodurch rosolsaurer Kalk entsteht, der mit rosenrother

Farbe in Auflösung bleibt; brunolsaurer Kalk scheidet sich in der Form eines braunen Niederschlags ab.

Durch Behandlung des braunen Niederschlags mit Salzsäure wird der Kalk entfernt, es bleibt Brunolsäure in braunen Flocken zurück.

Zur Darstellung der Rosolsäure ist es am zweckmässigsten, wenn die rohe Kalkverbindung, die man durch Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalkmilch erhalten hat, im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft und mit $\frac{1}{3}$ Weingeist vermischt wird, wo sich nach einigen Tagen hochroth gefärbte Kristalle von rosolsaurem Kalk absetzen. Man reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen, Zerlegen mit Essigsäure und Wiederauflösen in Kalkmilch. Wenn endlich die rosolsaure Kalkauflösung mit einer reinen rothen Farbe erscheint, so wird durch Zusatz von Essigsäure die Rosolsäure abgeschieden.

Rosolsäure. Die Rosolsäure ist eine harzartige Masse von orange-gelber Farbe, sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser, sie giebt mit geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Krapp und Cochenille gleichen; sie ist ein Produkt der Einwirkung des Alkali's auf das Steinkohlenöl; die alkalische Auflösung, welche aufangs farblos ist, wird durch stundenlanges Kochen roth und setzt in der Ruhe rosolsauren Kalk ab.

Brunolsäure. Diese Säure begleitet die Rosolsäure, sie ist glasig, braun, leicht zu pulvern.

Naphthalin. Formel $C_{10}H_8$. Atomgew. = 814,29.

Es wurde zuerst von *Garden* in dem Steinkohlentheer beobachtet, dann von *Kidd* ausführlicher beschrieben und benannt. Es bildet sich nach *Reichenbach* stets, wenn die trockene Destillation organischer Materien bei einer sehr hohen Temperatur vorgenommen wird, oder wenn die Destillationsprodukte einer großen Hitze ausgesetzt, z. B. durch glühende Röhren geleitet werden. Andere glauben, daß in jedem Theer Naphthalin enthalten sey in brenzlichen Oelen gelöst, und sich daraus leicht darstellen lasse, wenn diese zerstört werden, sey es nun durch erhöhte Temperatur (*Dumas*), oder durch die Einwirkung von Sauerstoff oder Chlor (*Laurent*). Auch bildet sich Naphthalin bei der Kienrufsbereitung, bei der Zersetzung des ölbildenden Gases durch Chlor, nach *Peligot* ebenfalls neben Benzen bei der Destillation von benzoesaurem Kalk und bei der Zersetzung des Camphors in glühenden Röhren; auch bei der Destillation von weißem Pech wird es erzeugt (*Pelletier* und *Walter*).

Kidd erhielt es, als er Steinkohlentheer tropfenweise in einen roth-glühenden Cylinder leitete, vermischt mit den übrigen condensirbaren Destillationsprodukten. Nach *Laurent* wird Steinkohlentheer, der längere Zeit an der Luft gestanden hat, bis zur Verdampfung alles Wassers in offenen Gefäßen erhitzt und alsdann der Destillation unterworfen. Zuerst geht ein gelbes, an der Luft schwarz werdendes Oel über, was bei Abkühlung bis zu -10° Naphthalin absetzt; später enthält das Oel so viel Naphthalin, daß es von selbst zu einer weichen Masse erstarrt; zu Ende der Operation geht eine klebrige, orange-gelbe, an Paranahtalin sehr reiche Masse über. Leichter noch erhält man nach demselben das Naphthalin rein, wenn man von gewöhnlichem Steinkohlentheer die Hälfte abdestillirt; durch das Destillat wird mehrere Tage lang Chlorgas geleitet, wobei sich Salzsäure entwickelt, die sich nebst einer rothen Flüssigkeit zum größten Theile in der Vorlage verdichtet; das ganz schwarz gewordene Oel wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und von einer nicht näher untersuchten Substanz befreit, die durch Ammoniak in weißen Flocken gefällt wird, welche sich bald zu grünen starkkriechenden Kugeln vereinigen; dann bis zur Verkohlung destillirt, das Destillat bis -10° abgekühlt, das Oel von dem sich absetzenden Naphthalin durch Pressen getrennt und dieses durch Lösen in Alkohol gereinigt. Auf diese Weise erhielt *Laurent* sehr bedeutende Ausbeute.

Das Naphtalin ist kristallinisch, durchsichtig, farblos, riecht eigenthümlich, in der Ferne nicht unangenehm, schmeckt brennend aromatisch. Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung, sowie bei langsamer Sublimation kristallisirt es in dünnen Tafeln. Aus einer Lösung in 10 Th. Alkohol schießt es in schillernden Kristallschuppen an; das spec. Gewicht des geschmolzenen ist 1,048. Es schmilzt bei 79° , kocht bei 212° und das spec. Gew. seines Gases ist 4,528 (*Dumas*). Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht über, ist schwer entzündlich und brennt mit leuchtender stark rufsender Flamme. Es besitzt weder alkalische noch saure Reaction, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur wenig löslich, doch wird die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten trübe; es löst sich in 4 Th. kochendem Alkohol, die Lösung geseht beim Erkalten; auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich; aus seiner warm gesättigten Lösung in Terpentinöl soll es in prismatischen Kristallen mit pyramidalen Zuspitzung anschießen. Es vereinigt sich mit Säuren. Seine Verbindungs- und Zersetzungsprodukte mit Schwefelsäure und Salpetersäure siehe unten. Von Salzsäure wird es nur wenig gelöst mit rother Farbe; in Essigsäure und Oxalsäure ist es leicht ebenfalls mit rother Farbe löslich, die heifs gesättigte essigsäure Lösung geseht beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Die durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehenden Produkte siehe unten.

Verhalten des Naphtalins zu Schwefelsäure.

Wenn man Naphtalin in Schwefelsäurehydrat bei 90° bis zur Sättigung löst und die syrupdicke Auflösung an der Luft offen stehen läßt, so erstarrt sie durch Wasseranziehung zu einer schmutzig violetten, ganz festen Masse. Dasselbe kann durch Zumischen von einer kleinen Menge Wasser bewirkt werden. Auf einem trockenen Ziegelstein unter einer Glocke liegend, wird die Masse grauweiß und trocken, sie besteht aus glimmer- oder talkartigen Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol mit großer Leichtigkeit lösen, sie bestehen aus einem kristallisirten Gemenge von zwei wasserfreien Säuren, von *Naphtalinunterschwefelsäure* und *Naphtinunterschwefelsäure*. (*Wöhler*.)

Naphtalinunterschwefelsäurehydrat. $C_{20}H_{16}S_2O_3$? in dem Barytsalz (*Berzelius*). Die aus dem Bleisalz dieser Säure durch Schwefelwasserstoff dargestellte saure Flüssigkeit giebt beim Abdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure eine farblose, harte, kristallinische, spröde Masse, welche nach *Regnault* 3 At. Wasser enthält, bei 100° schmilzt und nach dem Erkalten wieder kristallinisch erstarrt, bei höherer Temperatur tritt unter Ausscheidung von sublimirendem Naphtalin Zersetzung ein; sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, an feuchter Luft zerfließlich, von saurem bitterem Geschmack; in der Wärme abgedampft wird die Auflösung gelb, zuletzt braun; die gelbe Auflösung giebt, mit Bleioxid gesättigt, einen gelben bleioxidhaltigen Niederschlag und weißes naphtalinunterschwefelsaures Bleioxid.

Naphtalinunterschwefelsäure Salze. Alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Säure mit Basen sind in Wasser, viele davon auch in Alkohol löslich; die Salze haben einen bitteren metallischen Geschmack, an der Luft erhitzt verbrennen sie mit Flamme. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht schwefelsaures und schwefligsaures Kali.

Naphtalinunterschwefelsäurer Baryt, kristallisirt. $C_{20}H_{16}S_2O_3, BaO, H_2O$ (*Berzelius*). Aus Wasser kristallisirt besitzt es die Form von kleinen Schuppen, aus Alkohol kristallisirt es in ziemlich großen, durchsichtigen, glänzenden Blättern, welche an der Luft matt werden und bei 100° alles Kristallwasser verlieren. 100 Theile Wasser lösen nach *Regnault* bei 15° 1,13, bei 100° 4,76 Theile auf.

Naphtalinunterschwefelsaures Bleioxid. $C_{20}H_{16}S_2O_3, PbO$ (*Berzelius*). Das oben erwähnte trockene Gemisch der beiden Säuren, die man aus Naphtalin durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat erhält, löst man zur Darstellung dieses Salzes in Wasser und sättigt die Auflösung

mit kohlen saurem Bleioxid. Man erhält unlösliches schwefelsaures Bleioxid, während das naphthalin- und naphthin-unterschwefelsaure Bleioxid in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Man dampft zur Krystallisation ein und trennt beide Salze durch Alkohol. Das naphthalinunterschwefelsaure Bleioxid ist in heißem Alkohol löslich und daraus krystallisirbar, das naphthin-unterschwefelsaure Bleioxid wird nur in sehr geringer Menge davon aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt dieses Salz in schuppig verwebten Blättchen, durch freiwillige Verdunstung in ausgebildeten, in Blättchen wie Glimmer spaltbaren Krystallen. Nach *Regnault* bildet die Naphthalinunterschwefelsäure noch zwei basische Salze mit Bleioxid, wovon das eine doppelt, das andere 4mal soviel Bleioxid enthält wie das neutrale.

Naphthinunterschwefelsäure. $C_{11}H_9O, S_2O_5$ (*Berzelius*). Diese Säure ist in dem bei der Darstellung des naphthalinunterschwefelsauren Bleioxids erhaltenen, in Alkohol unlöslich zurückbleibenden Bleisalz enthalten, und kann daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure erhalten werden. Im leeren Raume über Schwefelsäurehydrat trocknet die wässrige Lösung dieser Säure zu einer blättrig-kristallinischen Masse ein, welche stets etwas braun gefärbt ist, sie schmeckt sauer und bitter, wird an der Luft nicht feucht und färbt sich im Sonnenlicht stärker; ihre wässrige Lösung ist gelb, sie löst sich in Alkohol.

Naphthinunterschwefelsaure Salze. Die Salze, welche die Naphthinunterschwefelsäure mit Basen bildet, sind den naphthalinunterschwefelsauren ähnlich; sie schmecken bitter, werden in der Hitze unter Sublimation von etwas Naphthalin und Bildung von schwefliger Säure zerstört; sie sind in Wasser leicht-, in Alkohol schwerlöslich; sie sind schwierig in regelmäßigen Krystallen zu erhalten, meistens stellen sie unkrystallinische Massen dar.

Faraday erhielt bei der Sättigung der Auflösung des Naphthalins in Schwefelsäurehydrat mit Baryt noch ein anderes Barytsalz, was sich von den vorherbeschriebenen dadurch unterscheidet, daß es beim Erhitzen in der Luft nicht mit Flamme verbrennt, sondern blos verglimmt; es bleibt mit dem schwefelsauren Baryt, der sich abscheidet, gemengt und kann durch siedendes Wasser ausgezogen werden. Es hinterläßt nach der Calcination 41,93 (*Faraday*) bis 42,4 (*Berzelius*) schwefelsauren Baryt, und ist nicht näher untersucht.

Nach *Berzelius* enthält die Mutterlauge von der Bereitung der beiden naphthalinunterschwefelsauren Bleisalze noch ein drittes Bleisalz, dessen Säure nicht untersucht worden ist.

Verhalten des Naphthalins zu wasserfreier Schwefelsäure.

Läßt man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in ein Gefäß treten, worin Naphthalin im Schmelzen erhalten wird, so verwandelt sich das Naphthalin unter Absorption der Schwefelsäure in eine syrupdicke, schön rothe Flüssigkeit. Bei Ueberschufs von Naphthalin entsteht hierbei *Sulfonaphthalin* und *Sulfonaphthalid*, bei Ueberschufs von Schwefelsäure bildet sich *Glutinunterschwefelsäure* und die ebengenannten Körper, wiewohl beide in geringerer Menge; das *Sulfonaphthalin* entsteht ebenfalls bei der Behandlung des Naphthalins mit Schwefelsäurehydrat.

Glutinunterschwefelsäure. Vermischt man die gesättigte Verbindung des Naphthalins mit wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser und neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlen saurem Natron und dampft ab, so scheidet sich glutinunterschwefelsaures Natron in Gestalt einer pechartigen Masse ab; man läßt das vorhandene schwefel- und kohlen saure Natron auskrystallisiren, und vermischt die Mutterlauge, so wie das vorher abgeschiedene in wenig Wasser wieder aufgelöste Natronsalz, mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure, wodurch die Glutinunterschwefelsäure gefällt wird; sie ist terpentin- oder pechartig zähe, von brauner Farbe; man trocknet sie bei 50° bis zum Verjagen aller Salzsäure, löst sie in wässrigem Ammoniak und vermischt mit einer sehr verdünnten kochenden

Lösung von essigsäurem Bleioxid; es entsteht hierdurch ein gelbbrauner Bleiniederschlag, welcher einen harzähnlichen Körper enthält, das glutinunterschwefelsäure Bleioxid bleibt gelöst; die farblose Auflösung giebt nach dem Filtriren und Verdampfen reines glutinunterschwefelsäures Bleioxid, aus dem man die Säure durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure gewinnt.

Die Glutinunterschwefelsäure stellt trocken eine durchsichtige, glasartige, nicht krystallinische, harte Masse dar, von schwach gelber Farbe; sie schmeckt säuerlich, etwas bitter, löst sich in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether. Die mäßig concentrirte wässrige Lösung wird durch starke Salzsäure milchähnlich trübe, die Säure setzt sich daraus allmählig in farblosen, durchsichtigen, zähen, klebrigen Tropfen ab. Die Salze sind mehrentheils löslich, nicht krystallisirbar; das Kalisalz giebt mit Kalihydrat ein Gemenge von schwefelsäurem und schwefligsäurem Kali.

Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid. Bei einem Ueberschuss von Naphthalin bleibt nach der Aufnahme von wasserfreier Schwefelsäure, wenn die gewonnene rothe Verbindung mit Wasser vermischt wird, eine Masse ungelöst, welche diese beiden Verbindungen nebst freiem Naphthalin enthält. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser bis zum Verschwinden alles Naphthalingeruches kann das Naphthalin entfernt werden, Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid bleiben in diesem Fall in Gestalt eines in der Kälte erstarrenden Talges zurück. Beide werden durch Behandlung mit wasserhaltigem Alkohol getrennt, worin das erstere leicht löslich, das andere unlöslich ist.

Das *Sulfonaphtalin*, Formel $C_{20}H_{16}SO_2$ (*Berzelius*), krystallisirt aus der weingeistigen Auflösung warzenförmig, es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei $70^\circ C.$ und erstarrt zu einer durchsichtigen, durch Reiben sehr elektrisch werdenden Masse, bei höherer Temperatur wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Es löst sich nur wenig in Wasser, leichter in siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten pulverförmig oder in klaren Tropfen niederfällt. Durch Königswasser wird es allmählig gelöst, ohne dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird. Von kochender Kalilauge wird es nicht angegriffen; nur durch Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter mit kohlen-säurem Kali kann der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden.

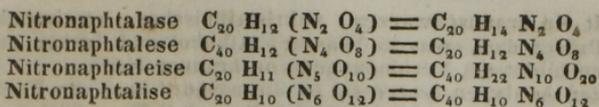
Die Naphthalinunterschwefelsäure enthält die Elemente von Sulfonaphtalin und Schwefelsäure, doch kann sie mit diesem Körper nicht hervor gebracht werden.

Das *Sulfonaphtalid*, Formel $C_{24}H_{20}SO_2$ (*Berzelius*), bleibt bei der Darstellung des Sulfonaphtalins als ein in Alkohol sehr wenig lösliches Pulver zurück. Durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol wird es, obwohl schwierig, gelöst, die heisse Auflösung setzt es beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab; es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt nicht bei 100° und liefert bei trockner Destillation schweflige Säure; in einem schwachen Luftstrom erhitzt giebt es ein krystallinisches und ein nicht krystallinisches Sublimat. Gegen Königswasser und Kali verhält es sich wie Sulfonaphtalin; es ist in Aether wenig löslich.

Diese beiden Verbindungen, sowie die Glutinunterschwefelsäure und Naphthalinunterschwefelsäure sind von *Berzelius*, die Naphthalinschwefelsäure von *Faraday* entdeckt worden.

Zersetzungsprodukte des Naphthalins und einiger Verbindungen desselben durch Salpetersäure.

Durch die Einwirkung siedender Salpetersäure auf Naphthalin entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Produkte, welche auf gleichen Kohlenstoffgehalt mit dem Naphthalin weniger Wasserstoff und eine gewisse Menge Untersalpetersäure (N_2O_4) enthalten. Alle diese Produkte sind von *Laurent* entdeckt worden, sie besitzen nach ihm folgende Zusammensetzung:



Nitronaphtalase. Dieser Körper bildet vierseitige zugespitzte Prismen von gelber Farbe, er schmilzt bei 43°, gesteht bei 54° (?), sublimirt in gelinder Wärme und verbrennt in höherer Temperatur mit einer schwachen Verpuffung; er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und daraus kristallisirbar; er ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und wird von Chlor und Brom zersetzt; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser daraus wieder gefällt, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat wird er mit rother Farbe gelöst, wässrige Kalilauge ist ohne Wirkung. Bei Destillation mit Aetzkalk erhält man Ammoniak, ein braunes Oel und ein dickes gelbes Liquidum, was in Aether nicht löslich ist, *Laurent* fand darin in 100 Theilen 89,08 C, 5,09 H und 5,83 O.

Nitronaphtalese, entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch weitere Behandlung mit Salpetersäure. Es stellt ein kristallinisches farbloses Pulver dar, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; es schmilzt und sublimirt bei 185°, rasch und stärker erhitzt erfolgt Zersetzung mit Detonation; es ist unlöslich in Wasser, wenig in heissem Alkohol, leichter in Aether. In Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich und daraus kristallisirbar; Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Wirkung. Kalilauge damit gekocht färbt sich braun und entwickelt Ammoniak. Bei Destillation mit Kalk erhält man damit Ammoniak, Naphtalin und ein braunes Oel. Im Rückstand bleibt Kohle.

Nitronaphtaleise. Kristallisirt in federartig vereinigten Nadeln von schwach gelber Farbe, es ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, es schmilzt in siedendem Alkohol zu Oeltropfen, scheint ohne Veränderung zu destilliren, wird durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat aufgelöst und beim Kochen vollkommen zersetzt, löst sich in Salpetersäure und ist daraus kristallisirbar.

Nitronaphtalise. Dieser Körper entsteht durch mehrtägiges Sieden von Naphtalin mit Salpetersäure; er stellt Nadeln oder verlängerte gezähnte Lamellen dar, deren Form ein scharfes Prisma mit rhombischer Basis ist; von schwach gelblicher Farbe, geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig in siedendem Alkohol und Aether, er schmilzt nach *Marignac* etwas über 100°, nach *Laurent* bei 210°, auf einem Blech erhitzt leicht flüchtig, in einem geschlossenen Gefäße hingegen entzündet er sich, einen Rückstand von Kohle hinterlassend. In Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat ist er in gelinder Wärme löslich. Durch eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol wird er zersetzt. (*Marignac, Laurent.*)

Nitronaphtale. Diefes ist das letzte Produkt der Zersetzung des Naphtalins durch Salpetersäure, es wird aus einem der vorher beschriebenen Produkte durch Hinwegnahme von Kohlenstoff gebildet. Das Nitronaphtale ist farblos oder schwach gelblich, es ist unter allen Verbindungen dieser Klasse das in Alkohol und Aether schwerlöslichste; die Kristalle sind klein und stellen schiefe Säulen mit rechtwinkliger Basis dar; es schmilzt bei 215° C., in seinen übrigen Eigenschaften verhält es sich wie das vorhergehende Produkt, mit dem es in seiner Zusammensetzung eine große Aehnlichkeit hat. *Laurent* giebt dafür die Formel $\text{C}_{58} \text{H}_{10} \text{O}_{11} \text{N}_6$, welche um 1 At. Sauerstoff und 2 At. Kohlenstoff von dem Nitronaphtalise differirt.

Zersetzungsprodukte der obigen Verbindungen mit Alkalien.

Nitronaphtalesinsäure. Entsteht aus dem Nitronaphtalese beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat, und wird aus dieser Auflösung durch verdünnte Salpetersäure gefällt. Diese

Säure stellt ein braunschwarzes, unkristallinisches, geschmack- und geruchloses Pulver dar, was in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Mit Alkalien bildet sie Verbindungen von brauner Farbe.

Nach den Analysen *Laurent's* ist diese Säure nach der Formel $C_{32}H_{18}N_6O_8$ zusammengesetzt (gefunden 62,2 C — 3,2 H — 13,1 N — 21,5 O. Atomgewicht unbekannt).

Die Nitronaphtalesinsäure löst sich in Salpetersäure und erfährt beim Sieden damit eine Veränderung. Zusatz von Wasser bringt in dieser Auflösung einen flockigen gelben Niederschlag hervor, der in der Wärme verpufft und in Alkohol und Alkalien löslich ist. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen eine andere kristallinische Säure.

Nitronaphtalesinsäure. Wird auf die nämliche Weise mit dem Nitronaphtaleise erhalten und besitzt die nämlichen Eigenschaften wie die Nitronaphtalesinsäure. Die Analyse gab 51,5 C — 2,6 H — 31,5 O — 14,4 N. (*Laurent.*)

Nitronaphtalisinsäure. Das Nitronaphtalise giebt ein ähnliches Produkt, wenn es durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat zersetzt wird, ebenso das Nitronaphtale. Seine Zusammensetzung ist nach *Mari-gnac* $C_{12}H_6N_2O_4$.

Nitronaphtalsäure.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin entstehen neben den beschriebenen Produkten noch mehrere andere, welche entschieden saure Eigenschaften besitzen; sie bleiben in der von den Kristallen getrennten sauren Mutterlauge zurück, welche man erhält, wenn man Naphtalin bis zum Verschwinden des obenaufschwimmenden öligen Körpers (Nitronaphtalase) mit Salpetersäure gekocht und erkalten gelassen hat. Die saure Mutterlauge vermischt man mit Wasser, trennt durch ein Filter das niederfallende Nitronaphtalese und dampft sie bis zur Syrupconsistenz ab, wo sich nach dem Erkalten Kristalle der Nitronaphtalsäure absetzen. Die Mutterlauge, in der sie sich gebildet haben, giebt beim Neutralisiren mit Ammoniak und Verdampfen zwei Ammoniaksalze, das erste ist nitronaphtalsaures Ammoniak, das zweite phtalsaures Ammoniak. Die letzten Mutterlaugen enthalten noch eine oder zwei leichtlösliche Säuren, welche durch Fällung mit Barytwasser und Zersetzung des Barytniederschlags durch Schwefelsäure daraus erhalten werden können.

Nitronaphtalsäure. Durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt erhält man die Nitronaphtalsäure in schönen rhomboidalen Tafeln oder durch Abstumpfung der spitzen Winkel in sechsseitigen Blättchen von schwach gelblicher Farbe, sie sind in kaltem Wasser schwer-, in heißem leichtlöslich, und lösen sich in Alkohol und Aether. Durch trockene Destillation schmelzen die Kristalle, verlieren Wasser und verwandeln sich in wasserfreie Säure, in stärkerer Hitze tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von salpetriger Säure; es bleibt Kohle im Rückstand. Nach *Laurent's* Analyse ist diese Säure nach der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_{12}$ zusammengesetzt; sie ist eine zweibasische Säure. (*Mari-gnac, Laurent.*)

Bei sehr gelindem Schmelzen verliert diese Säure 2 At. Wasser, es sublimirt wasserfreie Nitronaphtalsäure in schönen weißen zolllangen Nadeln, ihre Formel ist $C_{16}H_6N_2O_{10}$. (*Mari-gnac, Laurent.*)

Das Silbersalz dieser Säure ist weiß, unlöslich in Wasser, es enthält 1 At. wasserfreie Säure in Verbindung mit 2 At. Silberoxid. (*Mari-gnac.*) Das Ammoniaksalz enthält 2 Aeq. Ammoniumoxid, $C_{16}H_6N_2O_{10}$, 2 Ad H_4O .

Zerlegt man nitronaphtalsaures Bleioxid mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Schwefelblei und eine farblose schwachsaure Flüssigkeit, die sich selbst überlassen gelblich, zuletzt braunschwarz wird und einen braunschwarzen Körper fallen läßt, der sich beim Kochen leicht und schnell und in größerer Menge bildet, er ist löslich in Alkohol, nicht in Salzsäure, Aether und Wasser. Wird die von dem Schwefelblei abfiltrirte

Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs sogleich mit essig-saurem Bleioxid versetzt, so entsteht ein nach der Formel $C_{16}H_8N_2O_9 + 3PbO$ zusammengesetzter Niederschlag, in welchem, wie es scheint, eine neue Säure enthalten ist, die man als Nitronaphtalsäure betrachten kann, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff sich vertreten findet. (Marignac.)

Phtalsäure.

Diese Säure bildet sich bei der Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure, leichter und in größerer Menge bei Behandlung des Naphtalinchlorids ($C_{10}H_8Cl_2$) mit Salpetersäure, wo man als zweites Produkt einen flüchtigen, aus Kohlenstoff, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körper erhält.

Bei der Darstellung der Phtalsäure aus Naphtalinchlorid (Chlornaphtales) bleibt sie in der Salpetersäure gelöst, aus welcher man sie beim Verdampfen und Abkühlung in kleinen zu einem Haufwerk vereinigten Kristallen von unbestimmbarer Form erhält. Werden diese Kristalle der Sublimation unterworfen und die sublimirte Säure durch anhaltendes Kochen in siedendem Wasser gelöst, so erhält man das Hydrat der Phtalsäure in dünnen 4- oder sechsseitigen Tafeln, welche einem schiefen rhomboidalen Prisma anzugehören scheinen. Bei 120° verlieren sie kein Wasser. Die Formel der kristallisirten Säure ist $C_{16}H_{12}O_8$. (Marignac, Laurent.)

Wasserfreie Phtalsäure. Die kristallisirte Säure enthält 2 At. Wasser, die sie bei der Sublimation verliert. Die sublimirte Säure erhält man in langen, biegsamen, weissen Nadeln von Seidenglanz, deren Form einem rhombischen Prisma angehört; sie ist kaum löslich in kaltem Wasser, wird bei anhaltendem Kochen damit gelöst und diese Auflösung giebt beim Erkalten Kristalle der wasserhaltigen Säure. Die Formel der wasserfreien Säure ist $C_{16}H_8O_6$. (Marignac.)

Phtalsaures Ammoniak, saures. Kristallisirt leicht in dünnen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln; die Kristalle sind farblos, ziemlich löslich, sie verlieren bei 120° kein Wasser. Formel $C_{16}H_8O_6 \left\{ \begin{array}{l} N_2H_3O \\ H_2O \end{array} \right.$

Phtalsaures Silberoxid. Weißer leichter kristallinischer Niederschlag, behält leicht und hartnäckig salpetersaures Ammoniak zurück, ist etwas löslich in Wasser. Formel $C_{16}H_8O_6, 2AgO$. (Marignac.)

Phtalimide.

Eine Auflösung von wasserfreier Phtalsäure in Ammoniak giebt bei der Kristallisation eine aus feinen, kleinen biegsamen Nadeln bestehende Masse, die sich leicht in Wasser löst. Die Auflösung reagirt sauer; die Zusammensetzung dieser Kristalle wird durch die Formel $C_{16}H_8N_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O_5 \\ H_2O \end{array} \right.$ ausgedrückt, es ist mithin wasserfreie Phtalsäure, worin 1 At. Sauerstoff vertreten ist durch 1 At. Amid. Die wässrige Auflösung giebt heifs mit salpetersaurem Silberoxid gefällt, kristallinische weisse glänzende Schuppen, welche gleiche Atomgewichte Phtalimid und Silberoxid enthalten.

In siedendem Wasser gelöst und eine Zeitlang im Sieden erhalten verwandelt sich dieses Amid in saures phtalsaures Ammoniak. (Marignac.) Trocken auf 120° erhitzt verliert dieser Körper 1 Atom Wasser, er verliert seine leichte Löslichkeit im Wasser, seine saure Reaction und geht in den Körper über, den Laurent bei der trocknen Destillation des sauren phtalsuren Ammoniaks erhalten und als Phtalimid beschrieben hat. Die Formel des letzteren ist $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

Produkte der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin.

Die Zusammensetzung der von *Laurent* entdeckten, durch die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin entstehenden Produkte ist folgende:

Naphtalin	$C_{20} H_{16}$	
Salzsaures Chlornaphtalase	$C_{20} H_{16} Cl_4$	$= C_{20} H_{14} Cl_2 + Cl_2 H_2$
Chlornaphtalase	$C_{20} H_{14} Cl_2$	
Salzsaures Chlornaphtalese	$C_{20} H_{16} Cl_3$	$= C_{20} H_{12} Cl_4 + Cl_4 H_4$
Chlornaphtalese	$C_{20} H_{12} Cl_4$	
Perchlornaphtalese	} $C_{20} H_{12} Cl_{12}$	$= C_{20} H_8 Cl_8 + Cl_4 H_4$
Salzsaures Chlornaphtalose		
Chlornaphtalise	$C_{20} H_{10} Cl_6$	
Chlornaphtalose	$C_{20} H_8 Cl_8$	

Chlornaphtalase, salzsaures. (Naphtalinchlorür, *Berzelius*.) Dieser Körper ist das erste Produkt der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin, es ist in reinem Zustande eine öartige gelbliche Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, mischbar mit Aether und Alkohol. Durch Destillation für sich oder über Kalihydrat trennen sich davon die Elemente von 1 Aeq. Salzsäure und man erhält:

Chlornaphtalase von öartiger Beschaffenheit, farblos, flüchtig, destillirbar.

Salzsaures Chlornaphtalese, bildet sich bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur neben der ersten Verbindung und bleibt nach Behandlung mit kaltem Aether rein zurück. Es stellt ein weißes kristallinisches Pulver dar, nicht in Wasser, wenig in heissem Alkohol, in 30 siedendem Aether löslich und daraus in farblosen rhomboidalen Tafeln kristallisirbar, schmilzt bei 160°, wird durch den Einfluss einer höheren Temperatur in Chlornaphtalese und Salzsäure zersetzt; eine ähnliche Zersetzung erfolgt bei Destillation mit Kalihydrat, oder beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wobei sich Parachlornaphtalese bildet. Beim Kochen mit Salpetersäure erhält man damit Phtalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Produkt.

Chlornaphtalese, kristallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen, schmalen rhombischen Prismen, ist geschmacklos, geruchlos, leicht in Aether und Alkohol löslich und daraus kristallisirbar, schmilzt und erstarrt bei 44°. Destillirbar ohne Zersetzung. Erleidet durch Säuren und Alkalien keine Veränderung. Verwandelt sich durch Behandlung in der Kälte mit Chlor in *Perchlornaphtalese*.

Parachlornaphtalese. Dieser Körper, welcher die nämliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie der vorherbeschriebene besitzt, kristallisirt in spitzen kleinen Lamellen, schmilzt bei 28° und erstarrt bei 18–20°. Durch Chlor verwandelt sich beide Körper in Chlornaphtalose. Ein dritter öartiger Körper von derselben Zusammensetzung entsteht bei Destillation des salzsauren Chlornaphtalese.

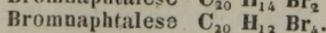
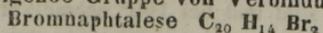
Perchlornaphtalese. Das mit Chlor in der Kälte gesättigte Chlornaphtalese hinterlässt diesen Körper nach Behandlung mit Aether; in warmem Aether gelöst kristallisirt er daraus in kleinen, sehr glänzenden, ausgebildeten schiefen rhombischen Prismen; die Kristalle sind geruch- und geschmacklos, in kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in Aether, sie schmelzen und erstarren bei 141°. Durch weitere Einwirkung von Chlor in der Wärme verwandelt sich dieser Körper in *Chlornaphtalose*, dasselbe Produkt erhält man durch Einwirkung von Kalihydrat.

Chlornaphtalis. Entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalase und Nitronaphtalese, so wie bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor. Das Chlornaphtalis ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether; kristallisirt in federförmig vereinigten kleinen Nadeln oder in unregelmäßigen sechsseitigen

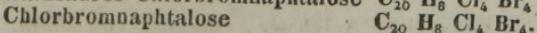
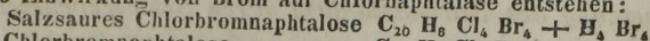
Prismen; die Kristalle sind weich, knetbar wie Wachs, sie schmelzen bei 75° und erstarren beim Erkalten kristallinisch. Destillirt ohne Veränderung und ist in Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich. Chlor geht damit eine Verbindung ein.

Chloronaphtalos. Entsteht aus den vorherbeschriebenen Chlorverbindungen, so wie aus dem Nitronaphtalose und Nitronaphtalose durch Einwirkung des Chlors in der Wärme, es ist das letzte Produkt dieser Einwirkung. Das Chlornaphtalos ist weifs, farb- und geruchlos, löslich in Aether und Alkohol, kristallisirt in langen Nadeln von rhombischer Basis, welche bei 126° schmelzen und sich bei Destillation unzersetzt verflüchtigen. Ein diesem Körper gleich zusammengesetztes Produkt entsteht, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphtalose erhaltene ölarartige Körper, von dem festen kristallisirbaren getrennt, der Einwirkung des Chlors und einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat unterworfen wird; er ist fast weifs, kristallisirt in schiefen rhombischen Prismen, ist wenig löslich in Alkohol und Aether und unterscheidet sich wesentlich von dem vorhergehenden durch seinen Schmelzpunkt 160° .

Brom bildet die folgende Gruppe von Verbindungen.



Durch die Einwirkung von Brom auf Chlornaphtalose entstehen:



Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf einige der beschriebenen Chlorverbindungen des Naphtalins.

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalose mit Salpetersäure erhält man aufer Phtalsäure und Oxalsäure noch ein flüchtiges Produkt, was sich zum Theil in Salpetersäure gelöst, theils in Gestalt schwerer Oeltropfen in die Vorlage begiebt. Durch Rectification des Destillates für sich geht dieser Körper zuerst über, durch Waschen mit etwas Kalilauge und neue Destillation erhält man ihn rein, farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht, siedet über 100° , von sehr starkem, die Augen reizenden Geruch, dem Chlorcyan ähnlich; ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Wird durch Säuren und wässrige Alkalien nicht verändert. Mit metallischem Quecksilber erwärmt wird er zersetzt, es entsteht Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxidgas. Diese merkwürdige Verbindung ist von *Marignac* entdeckt worden, sie enthält Chlor, Kohlenstoff und die Elemente der Untersalpetersäure und ist nach der Formel $C Cl, N_2 O_4$ zusammengesetzt.

Chloronaphtalinsäure.

Wenn die butterartige, in warmem Wasser schmelzbare Masse, die man durch anhaltendes Hinüberleiten von Chlorgas über Naphtalin erhält, mit siedender Salpetersäure eine Zeitlang behandelt wird, so erhält man eine saure Auflösung, welche Phtalsäure und Oxalsäure enthält, und ein zweites in der Wärme ölarartiges Produkt, was bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Der Hauptbestandtheil desselben ist Chlornaphtalinsäure, die man daraus erhält, wenn es bis zur Sättigung in siedender schwacher Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und erkalten gelassen wird. Man erhält auf diese Weise Chlornaphtalinsäurehydrat, das man durch wiederholte Verbindung mit Kali, Auflösung des Kalisalzes in siedendem schwachem Alkohol und Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten kristallisirt erhält. Das Chlornaphtalinsäurehydrat ist gelb, durchscheinend, geruchlos und unveränderlich an der Luft; es ist in Wasser nicht merklich löslich, schwierig in Aether und heifsem Alkohol. Aus letzterem kristal-

lisirt sie in höchst feinen fadenförmigen Verzweigungen, ähnlich gewissen Schimmelvegetationen, oder in unregelmäßigen kurzen glänzenden Prismen; sie schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten in rechtwinklichen Blättern, destillirt und sublimirt ohne Veränderung, löst sich in Schwefelsäurehydrat und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. Die Formel dieser Säure ist $C_{20}H_{10}Cl_2O_6$ oder $C_{20}H_8Cl_2O_5 + H_2O$. In den Salzen ist das Wasseratom ersetzt durch 1 At. Metalloxyd (MO). Die Salze sind von ausgezeichneter Schönheit, gelb oder carminroth, meistens sehr wenig löslich in Wasser. Das Kalisalz ist $C_{20}H_8Cl_2O_5 + KO + H_2O$. Das Barytsalz $C_{20}H_8Cl_2O_5, BaO$. (Laurent.)

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalide erhielt Laurent noch zwei andere Produkte, das eine, *Oxichlornaphtalose*, $C_{20}H_8Cl_4O_2 + H_2O$, ist gelb, glänzend, schmilzt bei 98° und bildet bei der Sublimation schiefwinkliche Blätter, es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit braunrother Farbe, Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Auflösung; geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Chlornaphtalinsäure über. Ein anderer hierbei entstehender Körper, *Oxichlornaphtalénose*, $C_{13}H_8Cl_6O$, stellt weiße glänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether sind und bei 160° schmelzen.

Zersetzung des Nitronaphtalase durch Schwefelwasserstoff.

Naphtalidam. — Organische Salzbasis, entdeckt von Zinin. Formel: $C_{20}H_{13}N_2$ (Zinin).

Zur Darstellung dieser interessanten Verbindung übergießt man 1 Th. Nitronaphtalase mit 10 Th. Weingeist und setzt so viel Schwefelammonium hinzu, bis sich in gelinder Wärme alles gelöst hat und ein schwacher Geruch nach Schwefelammonium bleibt. Die Auflösung enthält schwefelwasserstoffsaures Naphtalidam und überschüssiges Schwefelammonium, beide gelöst im Weingeist. Durch Sättigung derselben mit verdünnter Schwefelsäure entsteht schwerlösliches schwefelsaures Naphtalidam unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse presst man aus und reinigt das schwefelsaure Naphtalidam durch mehrmaliges Kristallisiren. Zuletzt übersättigt man die gesättigte wässrige Auflösung desselben mit Ammoniak, wo sich in der Ruhe das Naphtalidam in seidenglänzenden feinen weissen, flach zusammengedrückten Nadeln abscheidet. Das Naphtalidam schmilzt bei 50° und siedet bei 300°, wobei es ohne Zersetzung destillirbar ist. An der Luft wird es durch Sauerstoffaufnahme violett. Es besitzt einen eigenthümlichen starken unangenehmen Geruch und einen bitteren pfefferartigen Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Auflösungen besitzen keine alkalische Reaction, es verbindet sich mit allen Säuren zu wohlkristallisirbaren Salzen; die Verbindungen mit Wasserstoffsäuren sind wasserfrei, die mit Sauerstoffsäuren enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Aeq. Wasser. Mit Platin- und Quecksilber-Chlorid geht es Doppelverbindungen ein.

Schwefelsaures Naphtalidam. Löst man Naphtalidam bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure und setzt Wasser zu, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen schuppigen Kristallen des neutralen schwefelsauren Salzes. An der Luft wird es roth gefärbt. Das *phosphorsaure Naphtalidam* ist leichtlöslich in kochendem Alkohol und Wasser, das pyrophosphorsaure hingegen sehr schwer löslich in diesen Flüssigkeiten. Das mit verdünnter Säure bereitete salpetersaure Naphtalidam ist kristallisirbar, durch concentrirte Salpetersäure wird es dunkelviolett gefärbt und in ein braunes, leicht in Alkohol mit violetter Farbe lösliches Pulver verwandelt. Mit *Oxalsäure* bildet diese Basis ein saures und ein neutrales Salz. Das letztere enthält 2 At. Wasser.

Das salzsaure Salz ist in weissen Nadeln bei 200° sublimirbar, ziemlich in Wasser, leichter jedoch in Alkohol und Aether löslich. Es enthält 1 Aeq. Naphtalidam auf 1 Aeq. Salzsäure.

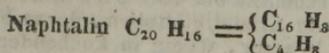
Eine Auflösung von Quecksilbersublimat giebt mit einer weingeistigen Lösung von Naphtalidam einen gelblichen käseartigen Niederschlag. Die Doppelverbindung des salzsauren Naphtalidams mit Platinchlorid besteht aus gleichen Aequivalenten von beiden und stellt ein bräunlich-grünelbes kristallinisches Pulver dar.

Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von salzsaurem Naphtalidam, so färbt sie sich violett unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Bei dem freiwilligen Verdampfen der stark sauren Flüssigkeit kristallisirt eine neue Verbindung in langen goldgelben Nadeln.

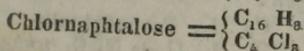
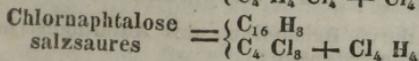
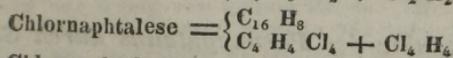
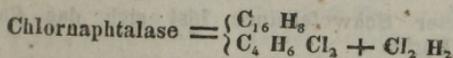
Nitronaphtalese giebt nach Zinin, auf dieselbe Weise wie Nitronaphtalase behandelt, eine neue, in feinen rothen Nadeln kristallisirende Basis, die sich mit Salzsäure zu einem weissen feinschuppigen Salze verbindet.

Ueber die Constitution des Naphtalins und einiger seiner Verbindungen.

Das Verhalten des Naphtalins zum Chlor und einiger seiner Chlorverbindungen zur Salpetersäure erklärt sich auf eine einfache Weise, wenn man sich das Naphtalin als eine Verbindung von zwei Kohlenwasserstoffen denkt:



Durch die Einwirkung des Chlors in der Kälte geht der Kohlenwasserstoff $C_4 H_8$ eine Verbindung mit demselben ein. Die Zusammensetzung des salzsauren Chlornaphtalose, Chlornaphtalese und Chlornaphtalase würde hienach seyn:



Da sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin Oxalsäure einerseits und auf der andern Phtalsäure bildet, da man ferner durch Behandlung des salzsauren Chlornaphtalose mit Salpetersäure ein flüchtiges Chlor- und Kohlenstoff-haltiges Produkt und die nämliche Säure erhält, so scheinen offenbar die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome des Naphtalins zweierlei Verbindungen anzugehören, von denen in der einen der Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht und der Kohlenstoff ganz oder zum Theil hinweggenommen werden kann, während die andere Kohlenwasserstoffverbindung, als Radikal betrachtet, in ihrer Zusammensetzung sich gleich bleibt; mit 6 Atomen Sauerstoff würde diese letztere Phtalsäure ($C_{16} H_8 + 6O$) und durch Ersatz von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq.

Untersalpetersäure, Nitronaphtalinsäure $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_6 \\ N_2 O_4 \end{array} \right\} + O_6$ bilden. (Marignac.)

Diese Ansicht ist sehr wahrscheinlich und sie verspricht, wenn sie auf die sauerstofffreien ätherischen Oele übertragen und durchgeführt werden kann, genügende Aufschlüsse über ihr bei gleicher Zusammensetzung verschiedenes Verhalten.

Verhalten des Naphtalins zu den fetten Körpern.

Eine Mischung von gleichen Theilen Naphtalin und Schweineschmalz, die man mehrere Wochen der Luft aussetzt, wird unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureentwicklung schwarz. Bei Behandlung der Masse mit Aether bleibt eine Verbindung ungelöst, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss wie 4:3 enthält. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in dicken graulichen Blättern von Seidenglanz, weich im Anfühlen, zwischen den Fingern erweichend.

Bei Anwendung von mehr Schweineschmalz entsteht der nämliche Körper und mit demselben eine eigenthümliche Säure, welche *Rossignon*, der diese Verbindungen entdeckte, *Naphtoleinsäure* nennt, sie ist halbflüssig, gelb und durchscheinend, von empyreumatischem Geruch.

Paranaphtalin.

Anthracen (Laurent). Entdeckt von *Dumas* und *Laurent* unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen.

Formel nach dem spec. Gewicht seines Dampfes $C_{50}H_{24}$. (*Dumas, Laurent*.)

In den bei 19° übergehenden Produkten der Rectification des Steinkohlentheers ist eine reichliche Menge Paranaphtalin enthalten, was sich daraus beim starken Abkühlen in kristallinischen Körnern (nicht in Blättern) absetzt; man preßt es zwischen Papier und reinigt es am besten durch wiederholte Destillationen, bei denen Naphtalin, wenn es beigemischt ist, im Anfang übergeht.

Das Paranaphtalin ist weifs, blättrig-kristallinisch, von geringerem Glanze wie Naphtalin, schmilzt bei 180°, destillirt bei 300°, in niedriger Temperatur sublimirt es in Kristallblättchen, deren Form nicht bestimmbar ist. Es ist unlöslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol und Aether und kristallisirt daraus in Flocken. Am leichtesten löst es sich in Terpentinöl und kann daraus in körnigen Kristallen erhalten werden. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 6,7323 (berechnet; — gefunden 6,741, *Dumas & Laurent*).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Paranaphtalin mit schmutzig-grüner Farbe.

Zersetzungsprodukte des Paranaphtalins durch Salpetersäure.

Laurent erhielt durch Behandlung des Anthracens mit Salpetersäure folgende Reihe von Verbindungen:

Anthracene	$C_{50}H_{24}$	Paranaphtalin.
Nitrite d'Anthracenase	$C_{50}H_{22}O$	+ N_2O_5 unbekannt.
Bintrite d'Anthracenese	$C_{50}H_{20}O_2$	+ $2N_2O_5$
Trinitrite d'Anthracenuse	$C_{50}H_{18}O_3$	+ $3N_2O_5$ + $3H_2O$
Nitrite d'Anthracenise	$C_{50}H_{16}O_4$	+ N_2O_5
Nitrite d'Anthracenose	$C_{50}H_{16}O_4$	+ N_2O_5 + H_2O
Anthracenuse	$C_{50}H_{14}O_3$	
Chloranthracenuse	$C_{50}H_{20}Cl_4$	

Destillationsprodukte des Alaunschiefers (Ampelit, Brogniart)

Unterwirft man Alaunschiefer der trocknen Destillation, so erhält man neben brennbaren Gasen ein Brandöl von dicklicher Consistenz. Einer Rectification bei steigender Temperatur unterworfen, läßt sich daraus eine Reihe flüchtiger Oele darstellen, deren Siedpunkt von 80° bis 300° zunimmt. Das bei 80 bis 85° übergehende Oel, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und über Kalihydrat rectificirt, ist farblos, von 0,714 spec. Gew., der Naphta in seinen Eigenschaften und Zusammensetzung ähnlich; es enthält in 100 Theilen 86 Kohlenstoff, 14 Wasserstoff (*Laurent*). Das

bei 169° übergelende Oel, mit concentrirter Schwefelsäure und Kalihydrat gemengt, besitzt alle Eigenschaften des Eupion, es gab in 100 Theilen 85,60 Kohlenstoff, 14,50 Wasserstoff. (Eupion, was *Laurent* analysirte, gab ihm 85,30 Kohlenstoff und 15,10 Wasserstoff.)

Ampelinsäure. Behandelt man die durch Rectification des Alaunschiefertheers bei 150° übergelenden Produkte in einer Retorte mit Salpetersäure, so gehen flüchtige Oele über und aus der Säure in der Retorte erhält man beim Verdampfen und Abkühlen weisse Flocken, welche, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillation zuletzt gereinigt, *Ampelinsäure* darstellen. Diese Säure ist farb- und geruchlos, beinahe unlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 260° und sublimirt in höherer Temperatur. Sie brennt auf glühende Kohlen geworfen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Sie verbindet sich mit Alkalien zu sehr löslichen Salzen. (*Laurent*.)

Aus dem flüchtigen Oel des Steinkohlentheers, welches zwischen 130 bis 160° siedet, erhielt *Laurent* durch eine ähnliche Behandlung eine saure Flüssigkeit, welche, mit Ammoniak neutralisirt und zur Trockne abgedampft, an Alkohol ein Ammoniaksalz abgibt, aus dem man durch Zusatz von Salpetersäure eine der Ampelinsäure in ihren Eigenschaften ähnliche oder gleiche Säure erhält. Die Analyse derselben gab 60,0 Kohlenstoff, 4,4 Wasserstoff und 55,6 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{14}H_{12}O_6$. 0,100 ampelinsaures Silberoxid hinterliessen 0,0446 Silber, dies giebt für das Atomgewicht der wasserfreien Säure 1572, es sollte seyn 1613. (*Laurent*.)

Ampelin. Ueber dieses öartige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Produkt der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf das zwischen 200 und 280° kochende Oel des Alaunschiefertheers siehe *Ann. de chim. et de phys. T. LXIV. pag. 326.*

Retinit oder *Retinasphat* ist ein bisweilen in den Braunkohlen vorkommendes fossiles Harz von graugelber, brauner oder rother Farbe, geringem Glanz, harzartigem Bruch, von 1,07—1,35 spec. Gew., leicht schmelzbar und entzündlich, mit leuchtender, rufsender Flamme brennend mit Hinterlassung von wenig Asche. Von 100 Th. werden 91 durch Alkohol gelöst mit rothbrauner Farbe. Reiner Aether, so wie Terpentinöl und Petroleum lösen nur wenig von diesem Harze. Es verbindet sich mit Alkalien, die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkalien. Der unlösliche Rückstand ist ebenfalls in Aether schwerlöslich, aber löslich in Alkalien. Es schmilzt schwierig und zersetzt sich. Bei der trocknen Destillation des Retinit entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, ein etwas dickflüssiges Oel und sehr wenig Essigsäure wurden erhalten, aber kein Ammoniak und keine Bernsteinsäure.

Ähnliche fossile Harze sind in Bovey in England gefunden und von *Johnston* und *Hatchet* untersucht worden, wovon 55 pCt. in Alkohol löslich waren; auch am Cap Sable in Nordamerika ist ein ganz ähnliches gefunden und von *Troost* darin 55½ Th. in Alkohol löslichen Harzes nachgewiesen worden.

Thomson beschreibt ein im Aeußeren ähnliches Harz von Highgate-Hill in England, welches aber kaum an Alkohol etwas Lösliches abgibt, härter als Colophonium ist, ein spec. Gew. von 1,046 hat, von Aether undurchsichtig, weis und zerdrückbar, von Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, von Alkalien nicht gelöst wird.

Retinsäure. — Formel: $C_{21}H_{28}O_3$. (*Johnston*.) Durch Ausziehen des Retinasphalts aus dem Braunkohlenlager bei Bovey mit Weingeist und Verdampfen des Filtrats erhalten. — Hellbraun, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 137°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und geht mit Silber- und Bleioxid Verbindungen ein.

Hatchetin kommt in England bei Merthyr-Tydwil und in Schottland am Loch-Fyne in Torf- und Steinkohlenlagern vor und ist von *Conybeare* untersucht. Er ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Alkalien wirken nicht darauf. Der englische ist hellgrünlichgelb durchscheinend, schmilzt bei 76°, hinterläßt bei der Destillation wenig Kohle. Der schottische ist farblos, leichter als Wasser, voll Luftblasen, hat ein spec. Gewicht von 0,608, nach dem Schmelzen von 0,983, schmilzt bei 47°, fängt bei 143° an zu destilliren. *Johnston* untersuchte *Hatchetin* von Glasmorganshire, dessen Schmelzpunkt bei 64° lag und dessen spec. Gew. 0,916 war; er war am leichtesten in kochendem Aether löslich, die Lösung gerinnt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Lange an der Luft liegend schwärzt er sich. Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf; Schwefelsäure verkohlt und zersetzt ihn beim Erhitzen; er fand darin 85,91 Kohlenstoff und 14,62 Wasserstoff.

Scheererit, von *Könlein* in Braunkohlenlagern bei Utznach am Zürchersee entdeckt. Er findet sich dort in den noch fast unveränderten Kieferstämmen. Man löst ihn in kochendem Alkohol, aus dem er beim Abdampfen und Erkalten kristallisirt. Es ist farblos durchscheinend, perlmutterglänzend, schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos, fühlt sich fettig an, schmilzt bei 45°. Es destillirt bei 200° eine farblose Flüssigkeit über, die sich in einen festen und flüssigen, gleich zusammengesetzten Körper, den Pyro-Scheererit, scheidet. Der Scheererit brennt mit leuchtender rufsender Flamme, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether und läßt sich mit fetten und flüchtigen Oelen zusammenschmelzen. Chlor verbindet sich damit zu einer körnigen, aromatisch riechenden Masse, die nicht sauer reagirt, nicht schmilzt und beim Verflüchtigen sich nur wenig zersetzt. Salpetersäure wirkt nur schwierig auf Scheererit. Schwefelsäure bräunt sich damit beim Erhitzen und giebt beim Neutralisiren mit Baryt ein lösliches Salz. Er besteht nach *Kraus* aus 92,45 Kohlenstoff und 7,42 Wasserstoff.

Middletonit findet sich in den Steinkohlenlagern von Leeds und Newcastle in kleinen runden, leicht zerreiblichen, durchscheinenden, röthlich-braunen Massen von 1,6 spec. Gew., an der Luft wird er schwarz. Er erträgt über 220° ohne zu schmelzen und sich zu zersetzen. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird er verändert. Er enthält nach *Johnston* 86,4 Kohlenstoff, 8,0 Wasserstoff und 5,6 Sauerstoff?

Idrialin. Es wurde zuerst von *Dumas* aus dem Quecksilberbranderz oder Lebererz von Idria dargestellt; später auch von *Schrötter* untersucht. Das Lebererz ist ein Gemenge von Zinnober, mit einigen Mineralsubstanzen verunreinigt, und Idrialin, welches bis zu 21 p. c. beträgt (*Schrötter*). Man erhält es durch Ausziehen des Erzes mit kochendem Terpentinöl, oder auch durch Abdestilliren in einem Strome von Kohlensäure, wobei sich jedoch stets viel zersetzt und leicht Quecksilber eingemengt erhalten wird. Aus dem Terpentinöl kristallisirt es in farblosen feinen Kristallen. Es ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in Alkohol und Aether, sublimirt zum Theil verändert in feinen wolligen Kristallschuppen über, der größte Theil wird dabei selbst im luftleeren Raume zersetzt. Mit Chlor giebt es eine feste Verbindung; mit Schwefelsäure färbt es sich intensiv blau, indem sich eine eigne Säure, wahrscheinlich Idrialinunterschwefelsäure, bildet, die mit Kali ein in silberglänzenden Kristallen anschießendes Salz bildet. Nach *Dumas* und *Schrötter* besteht es aus 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was der Formel $C_3 H_2$, vielleicht $C_{21} H_{14}$, entspricht. Nach *Laurent* bildet Salpetersäure damit eine nach der Formel $C_{13} H_8 O + N_2 O_4$ zusammengesetzte Säure.

Succisteren wurde von *Pelletier* und *Walter* bei der trocknen Destillation des Bernsteins erhalten und von gleicher Zusammensetzung wie das

Irdialin gefunden; mit Schwefelsäure bildet es auch eine blaue Verbindung und ist wahrscheinlich mit jenem identisch.

Ozokerit, fossiles Wachs. — Er findet sich in der Moldau bei Slamick unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in Massen von 80—100 \mathcal{W} . Dieser wurde von *Magnus*, *Schrötter* und *Malaguti*, ein bei Newcastle an der Tyne gefundener von *Johnston* analysirt mit fast gleichen Resultaten. Sie fanden darin 85,75—86,8 Kohlenstoff, 13,7—14,0 Wasserstoff. Er ist jedoch keine einfache Substanz. *Malaguti* erhielt daraus durch Alkohol eine bei 75° schmelzende Substanz, der Rückstand schmolz bei 90°. Der Schmelzpunkt des Ozokerits wurde von allen etwas verschieden gefunden, was wohl von der verschiedenen relativen Menge der beiden Substanzen herrührt. Er ist gelbbraun, blättrig, hat einen perlmutterglänzenden muschlichen Bruch, schmilzt etwas über 80°, hat ein spec. Gew. von 0,953, ist schwerlöslich in Alkohol und Aether; Terpentinöl, Steinöl und fette Öele lösen ihn leicht, riecht dem Steinöl nicht unähnlich und brennt angezündet mit leuchtender, wenig rufsender Flamme. Salpetersäure wirkt nur wenig darauf ein, ebensowenig Alkalien, auch nicht Chlorwasser, Chlorgas aber macht ihn weich und löslich in Aether. Kalte Schwefelsäure verändert ihn nicht, beim Erhitzen schwärzt sie sich unter Entwicklung von schwelliger Säure, Wasser fällt daraus schwarze Flocken, die man auswascht, trocknet und mit kochendem Aether auszieht, der beim Erkalten eine weiße, flockige, wachshähnliche, wenig in Weingeist lösliche, bei 72° schmelzende Masse absetzt. Bei der trocknen Destillation erhält man daraus 10,34 Th. Gas, 74,01 ölige Substanzen, 12,55 Th. einer kristallinen Masse, Wachs des Ozokerits genannt, und 31 Th. Kohle bleiben zurück (*Malaguti*). Das Wachs besteht nach demselben aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff. Man erhält es durch Digestion des Destillates mit Aether und Abpressen der Flüssigkeit, wo es als weißer perlmutterglänzender, fettiger, bei 75—77° schmelzender und bei 300° siedender Rückstand bleibt. Aber bei der neuen Destillation bildet sich stets wieder Oel und Wachs, was in heißem Aether löslich ist, auch in kochendem absoluten Alkohol; nach mehrmaliger Rectification kann es fast unzersetzt destillirt werden und schmilzt dann bei 56°, hat aber die oben angegebene Zusammensetzung.

Beim Verdunsten der abgepressten ätherischen Lösung erhält man ein rothbraunes Oel, welches bei auffallendem Licht grün erscheint, bei 0° etwas Paraffin in Blättchen absetzt, durch Schwefelsäure entfärbt wird und bei der Destillation zuerst ein bläsgelbes durchsichtiges Oel, dann viel Paraffin liefert.

Fichtelit findet sich in einem trocknen Torflager an noch wenig veränderten Fichtenstämmen bei Redwitz am Fichtelgebirge. *Bromeis* fand darin 89,3 Kohlenstoff und 10,7 Wasserstoff, was mit der Formel $C_{20}H_{30}$ übereinstimmt und seine Entstehung aus Terpentinöl ($C_{20}H_{32}$) sehr wahrscheinlich macht. Er schmilzt bei 46°, destillirt unverändert über, erstarrt kristallinisch, ist wenig löslich in Alkohol, dagegen sehr leicht in Aether. — *B Trommsdorff* hat einen Bergtalg von demselben Fundorte analysirt, der aber erst bei 107° schmilzt; aus absolutem Alkohol, der beim Kochen 9,5 Th. löst, kristallisirt er beim Erkalten und besteht aus 92,4 Kohlenstoff und 7,5 Wasserstoff, was dem Verhältniss von 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff entspricht.

Tekoretin, Phylloretin, Xyloretin und *Boloretin*. In den dänischen Torfmooren finden sich Ueberreste eines früher vorhandenen Tannenwaldes, bei deren näherer Untersuchung *Förchhammer* die vier eben genannten Körper entdeckt hat.

Tekoretin und Phylloretin kommen kristallisirt in den Intercellulargängen der Stämme, in den Zwischenräumen zwischen Rinde und Holz und in den Rissen in dem Holze vor; sie werden durch Kristallisation aus

Alkohol von einander getrennt, wo das Tekoretin zuerst, das Phylloretin zuletzt kristallisirt.

Das *Tekoretin* ist farblos, kristallisirt in Prismen, schmilzt bei 45°C ., und destillirt beim Siedpunkt des Quecksilbers unverändert über; sein spec. Gew. ist $\approx 1,008$ bei $11,25^{\circ}\text{C}$., es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether, schwerlöslich in Alkohol. Durch Chlor wird es zersetzt, indem Wasserstoff als Salzsäure abgeschieden und Chlor aufgenommen wird. Salpetersäure erzeugt damit Oxalsäure und eine braune, wahrscheinlich stickstoffhaltige, harzartige Materie. — Bei der Analyse fand *Forchhammer* 87,17 Kohlenstoff und 12,84 Wasserstoff, was am nächsten der Formel C_3H_9 entspricht.

Das *Phylloretin* schmilzt bei $87,5^{\circ}\text{C}$., köcht beim Siedepunkt des Quecksilbers, ist farblos und kristallisirt in glimmerartigen Blättern. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether und in Alkohol. Die Analyse gab 90,18 p. c. Kohlenstoff und 9,24 Wasserstoff, wornach *F.* es für wahrscheinlich hält, dafs das Phylloretin nach der Formel C_6H_6 zusammengesetzt sey.

Xyloretin. Wird aus dem fossilen Tannenholz durch Ausziehen mit starkem Alkohol, Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Aether aus der Lösung kristallisirt erhalten. Es schmilzt bei 165° , ist nicht flüchtig ohne Zersetzung, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Im Mittel von 5 Analysen enthält es 78,97 Kohlenstoff, 10,87 Wasserstoff und 10,16 Sauerstoff, was der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_4$ entspricht, die sich von der der Sylvinsäure nur um 2 At. Wasserstoff unterscheidet.

Boloretin. Scheidet sich, nach dem Auskochen des fossilen Tannenholzes und dessen Rinde mit Alkohol, beim Erkalten als graubraunes Pulver ab, das durch wiederholte Auflösung gereinigt wird. In größerer Menge wird es aus einer grauen Substanz von erdigem Ansehen erhalten, die sich in den hohlen, fossilen Tannenstämmen vorfindet, und ist auch in einer *Lyseklyn* genannten Torfart von Jylland, so wie in den frischen und abgefallenen Nadeln der Nadelhölzer enthalten. — Es kristallisirt nicht, schmilzt zwischen $75-76^{\circ}$. — Die Analyse des Boloretins aus frischen Fichtennadeln gab: 79,60 Kohlenstoff, 11,01 Wasserstoff und 9,39 Sauerstoff; in anderen Analysen wurde weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff und Wasserstoff erhalten, so dafs *F.* darnach die Formeln $\text{C}_{40}\text{H}_{64} + 3\text{aq}$, $+ 5\text{aq}$ und $+ 6\text{aq}$ berechnete. (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 41. S. 39.*)

Asphalt, Erdpech, Judenpech ist ein auf dem toten Meere, an einem See auf Trinidad, bei Arlona in Albanien, bei Coxitambo in Südamerika vorkommendes Erdharz. Es schmilzt etwas über 100° , ist leicht entzündlich, verbrennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme und hinterläßt wenig Asche. Bei der trockenen Destillation giebt er bronzliches Oel, etwas Ammoniak, brennbare Gase und hinterläßt $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Kohle. Er ist in Wasser ganz unlöslich, absoluter Alkohol zieht 5 p. c. eines gelben Harzes aus, Aether löst weitere 70 p. c. eines schwarzbraunen Harzes auf, welches sich auch in Steinöl und ätherischen Oelen löst. Der in Alkohol unlösliche, in Aether schwerlösliche Theil, von *Boussingault* *Asphaltène* genannt, wird von Steinöl und Terpentinöl leicht gelöst, ist schwarz, glänzend, von muschligem Bruch, erweicht erst bei 300° , und zersetzt sich, ehe er vollkommen schmilzt. Er enthält 75,5 Kohlenstoff, 9,3 Wasserstoff und 14,8 Sauerstoff, was der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ entspricht. Der Asphalt scheint sehr veränderliche Mengen der näheren Bestandtheile zu enthalten; so besteht der von Coxitambo fast nur aus Asphaltène (*Boussingault*). Schwefel- und Salpeter-Säure zersetzen ihn, indem sich sogenannter künstlicher Gerbstoff bildet. Kali löst ihn zum Theil mit schwarzer Farbe.

Bergtheer kommt besonders im Departement Niederrhein, auch in Hannover vor. Er steht dem Asphalt sehr nahe und enthält wie dieser ein

festes, dem Asphalt ähnliches, und ein flüssiges, dem Petroleum sehr nahe kommendes Oel, welches *Boussingault Petrolène* nennt. Es kocht bei 280° , hat ein spec. Gew. von 0,89, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether, und besteht aus 88,5 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff, was dem Verhältniß $C_8 H_8$ entspricht. Nach dem spec. Gew. seines Dampfes ist seine Formel $C_{20} H_{32}$. Der Bergtheer von Hannover hinterläßt bei der Destillation nach *Lampadius* keinen Asphalt, sondern einen kohligen Rückstand. Die Benutzung des Bergtheers zu Asphalt-Cäment, Mastic bitumeneux ist hinlänglich bekannt. *Boussingault* betrachtet das *Asphaltène* als ein Oxyd des Petrolens; es beträgt an 15 p. c. des Bechelbronner Bergtheers.

Elastisches Erdharz findet sich in Derbyshire und Montrelais; von *Johnston* untersucht. Es verliert, bis zu 117° erhitzt, an Gewicht, unter Verflüchtigung eines stark riechenden Kohlenwasserstoffs, ist weich, elastisch und enthält 85,4—86,1 Kohlenstoff und 12,5—13,3 Wasserstoff in den verschiedenartigsten Varietäten.

Naphteine haben *Joubert* und *Desvauz* einen im Uebergangskalk im Departement Maine et Loire vorkommenden Körper, der sich den vorhergehenden anreihet, genannt. Er ist durchscheinend gelblichgrün, an der Luft wird er unklar und rothgelb, hat eine gelatinöse schmierige Consistenz, fühlt sich fettig an, schmilzt bei 51° , schwimmt auf Wasser, löst sich in kochendem Alkohol, Aether und Terpentinöl, macht auf Papier Fettflecken, entzündet sich nicht auf glühenden Kohlen, raucht aber und riecht nach Fett.

Petroleum, Steinöl, Naphta ist ein flüchtiges Oel, welches sich in den jüngsten Erd-Formationen an mehreren Orten, besonders an der Nordwestseite des Caspischen Meeres, im Thonmergel, den es ganz durchtränkt, findet und daraus häufig mit Wasser hervorquillt. Auch in Europa findet es sich an vielen Stellen, z. B. bei Tegernsee in Bayern, bei Neufchatel, in Frankreich im Departement l'Ain. Man sammelt es durch Graben von 30 Fufs tiefen Brunnen. Die reinste Sorte wird *Naphta*, die mehrfach verunreinigte *Petroleum* genannt; erstere ist gelblich, von 0,753 spec. Gew., und hinterläßt bei der Destillation mit Wasser nur wenig Rückstand; das letztere ist braunroth, von 0,83—0,88 spec. Gew., und hinterläßt bei der Destillation viel einer braunen zähen Masse, eine darin gelöste, dem Erdpech analoge Substanz. Bei der Destillation des Steinöls ohne Wasser erhält man stets nur einen Theil, der Rest verharzt und brennt an. Nach *Unverdorben* enthält es ein bei 95° , ein zweites bei 112° und ein drittes erst bei 313° übergehendes Oel; der Rückstand in der Retorte enthält etwas Bergtalg und Harz. Das Steinöl ist leicht flüchtig, es verdampft an der Luft, und dieses Gemenge brennt wie ölbildendes Gas, ohne aber durch den elektrischen Funken zu explodiren. In Wasser ist das Oel unlöslich, mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Weingeist, eben so mit Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwefel und Phosphor werden beim Kochen davon in geringer Menge gelöst. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken auf rectificirtes Steinöl nicht zersetzend, wodurch eine Verfälschung mit Terpentinöl leicht zu entdecken. Chlor verbindet sich damit unter Salzsäureentwicklung zu einem öligen Körper. Alkalien und Kalium wirken nicht darauf; daher benutzt man es, um Kalium darunter aufzubewahren und vor dem Luftzutritt zu schützen. In der Medicin wird es nicht viel angewandt; seine allgemeinste Benutzung ist zur Erleuchtung an Orten, wo sein Rauch nicht beschwerlich werden kann. — Es ist von vielen Chemikern analysirt, und der Kohlenstoffgehalt in den flüchtigeren Theilen stets geringer als in den bei höherer Temperatur siedenden gefunden worden. Daher variiren auch die Resultate ihrer Analysen zwischen 85,4 und 86,4 Kohlenstoff und 14,2—12,7 Wasserstoff. Das spec. Gew. seines Dampfes fand *Dumas* mit dem nach der Formel $C_8 H_8$ berechneten übereinstimmend.

In manchen Sorten Petroleum hat *Gregory Paraffin* als Bestandtheil nachgewiesen.

Nach *Reichenbach* geben die gewöhnlichen Steinkohlen, mit Wasser destillirt, ein flüchtiges Oel, was in vielen Eigenschaften sich dem Petroleum gleich verhält.

Rufs.

Bei der unvollkommenen Verbrennung von organischen Materien entsteht Rauch und *Rufs*, der sich an kälteren Orten zum Theil als eine lockere, glanzlose, pulvrige, *Flatterrufs*, zum Theil an wärmeren als eine glänzende, dichte, schwarze Masse, *Glanzrufs* (*Fuligo splendens*), anlegt. Dieser wurde von *Braconnot* untersucht. Er fand darin saures Brandharz, theilweise mit Basen, die aus der Asche mit fortgerissen wurden, gesättigt, ferner Kohle, welche von der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff und Brandöl herrührt, deren Wasserstoff sich oxidirte, ohne dafs der Kohlenstoff zugleich verbrennen könnte. Ferner fand er stickstoffhaltigen extractartigen Stoff, *Humin*, *Asbolin*. Dieses erhält man rein, wenn *Flatterrufs* mit Wasser ausgekocht, die Lösung verdampft, wieder in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, der pechähnliche Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, dann ausgekocht, das Decoct nach dem Erkalten abfiltrirt, abgedampft und so oft in heifsem Wasser gelöst wird, bis sich beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Beim Abdampfen bekommt man eine firnifsartige Masse, die man mit Alkohol extrahirt, die Lösung verdampft, den Rückstand mit Aether behandelt, der bei seiner Verflüchtigung das *Asbolin* rein hinterläfst als ein gelbes, sehr scharfes, bitteres, nicht flüchtiges Oel, leichter als Wasser, mit Flamme brennend, ein ammoniakalisches Destillat gebend, etwas in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Salpetersäure löst es mit rothgelber Farbe. Die Lösung giebt beim Abdampfen künstliches Bitter und etwas Kleesäure. Die wässerige Lösung färbt sich durch Alkalien dunkelroth, wird durch Bleizucker pomeranzenroth gefärbt, auch durch Galläpfelinfusion, Silbersolution wird nach einiger Zeit davon gefällt unter gleichzeitiger Reduction. — Der in einem Schornstein gesammelte *Rufs* von Torf und Holz, mit Wasser von allen löslichen Theilen befreit, hinterläfst einen schwarzen Rückstand, der sich zum grofsen Theil in kohlen-saurem Natron löst. In dieser Lösung bringt Schwefelsäure einen braunen gallertartigen Niederschlag hervor, der nach dem Auskochen mit Alkohol in der Analyse gab 64,4 Kohlenstoff, 5,31 Wasserstoff, 6,79 Stickstoff und 23,50 Sauerstoff. (*Mulder*.)

Kienrufs wird erhalten durch Verbrennen von harzreichem Holz bei unzureichendem Luftzutritt in Oefen mit langen, liegenden, mit wollenem Tuch ausgekleideten Schornsteinen. Er besteht der gröfsten Menge nach aus Kohle (an 80 p. C.), die sich durch alleinige Oxidation des Wasserstoffs von flüchtigen Produkten der Destillation absetzt. Er enthält jedoch stets etwas Brandharz, weshalb er sich nicht mit Wasser mischt, wenn er nicht vorher mit Weingeist abgerieben wird.

Lampenrufs wird vermittelt einer Oellampe in einer den Luftzutritt hemmenden Vorrichtung erhalten, gegen deren mit Wasser kaltgehaltenen Deckel die Flamme schlägt und daran den *Rufs* als feine schwarze Kohle absetzt.

Pyrothonid, so nennt man das Produkt, welches erhalten wird, indem man Papier, oder Leinwand, in Cylindern gerollt, in der Art verbrennt, dafs man die Substanz in ein offenes, flaches, dickes Metallgefäfs (eisernen Kessel u. s. w., der mit kaltem Wasser umgeben ist) stellt und oben anzündet, dafs sie langsam herabbrennen (ist also eine Art Theerschwelerei im Kleinen): Es schlägt sich eine braune extractartige Masse von stark brenzlichem Geruch und Geschmack nieder, die man in Wasser löst, filtrirt und wieder zur dünnen Extractdicke verdampft. Es enthält die Bestand-

theile der Auflösung und trockenen Destillation, ist aber stickstofffrei. — Wird jetzt in Frankreich als äußerliches Mittel gebraucht.

Die schwefelhaltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere.

Unter den flüchtigen Oelen sind mehrere Verbindungen beschrieben worden, die sich vor allen andern durch Mangel oder Abwesenheit von Sauerstoff und einen beträchtlichen Gehalt an Schwefel auszeichnen. Manche davon, wie das flüchtige Senföl, sind reich an Stickstoff. Man hat viele Gründe, zu glauben, daß diese Stoffe in dem Zustande, wie sie dargestellt werden, nicht fertig gebildet in den Pflanzen oder Pflanzentheilen vorkommen, sondern daß sie Produkte der Zersetzung von andern unbekanntem Schwefelverbindungen sind.

Außer diesen Verbindungen, welche nur einzelnen Pflanzengattungen angehören, giebt es eine Klasse, die sich in allen Pflanzen ohne Unterschied findet; es sind die gewisse Stickstoffverbindungen, welche reich an Sauerstoff und vor allen andern ausgezeichnet sind durch einen nie fehlenden Gehalt an Schwefel; sie sind ohne Ausnahme fest, werden in höheren Temperaturen zerlegt, und liefern beim Erhitzen eigenthümlich stinkende, flüchtige, schwefelhaltige, ammoniakalische Produkte und sind ohne alle medicinische oder giftige Wirkungen auf den thierischen Organismus.

Der eine dieser Pflanzenbestandtheile, das *Pflanzenalbumin*, findet sich in allen Pflanzensäften im gelösten Zustande, in reichlichster Menge in den sogenannten Gemüsepflanzen, ferner in dem weißen Bestandtheile der ölreichen Saamen.

Der zweite, das *Pflanzencasein*, ist vorzüglich in den Erbsen, Linsen und Bohnen enthalten.

Der dritte, das *Pflanzenfibrin*, findet sich im unlöslichen Zustande in den Saamen der Cerealien, so wie in dem Saft vieler Pflanzen, aus denen es sich nach dem Auspressen in der Form eines Coagulums abscheidet, was gewöhnlich durch fettige oder harzige Substanzen grün gefärbt ist.

Diese drei Stoffe besitzen den gemeinschaftlichen Charakter, sich unter Zersetzung in mäsig starker Salzsäure mit indigo- oder violett-blauer Farbe zu lösen; sie werden ferner mit Leichtigkeit von Kalilauge aufgelöst und geben, damit gekocht, einerlei Zersetzungsprodukte; ein Theil des Kali's geht nämlich hierbei in Schwefelkalium über, und wenn der Schwefel aus der Verbindung durch die Einwirkung des Alkali's vollkommen ausgetreten ist, so erhält man aus der alkalischen Lösung, wenn sie vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt wird, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, einen gelatinösen Niederschlag, welcher eine gleiche Zusammensetzung besitzt, gleichgültig, welchen der drei Pflanzenstoffe man dieser Zersetzungsweise unterworfen hat.

Von der Bildung dieses Körpers her, welcher als Zersetzungsprodukt von *Mulder* zuerst beobachtet worden ist und von ihm den Namen *Protein* erhalten hat, heißen alle Verbindungen, aus denen er darstellbar ist, *Proteinverbindungen*.

Eine Vergleichung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser an Stickstoff reichen Schwefelverbindungen mit den Bestandtheilen des Blutes der Thiere hat ergeben, daß beide nur der Form nach von einander verschieden, in ihrem chemischen Verhalten hingegen identisch sind.

Der eine Hauptbestandtheil des Blutes, das *Thierfibrin*, scheidet sich aus dem Blute ab, wenn es aus der Circulation genommen und sich selbst überlassen wird. Durch diese Abscheidung wird die von selbst vorgehende Gerinnung des Blutes bedingt.

Wird frisch gelassenes Blut während des Gerinnens mit einem Stabe gepeitscht oder geschlagen, so hängt sich das Thierfibrin an den Stab in