universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Neues Handwörterbuch der Chemie

auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie ...

Elementaranalyse - Kyrtolith

Fehling, Hermann Christian von

1878

E

urn:nbn:at:at-ubi:2-4689

E.

(Fortsetzung.)

Elementaranalyse syn. Analyse, organische (s. Bd. I, S. 466).

Elemente, Grundstoffe, Urstoffe. Der Name „chemisches Element" wird noch heutzutage für zwei wesentlich verschiedene Begriffe gebraucht, die häufig nicht scharf genug von einander unterschieden werden. So bezeichnen wir als Elemente sowohl diejenigen einfachen Stoffe, welche im Gegensatz zu den zusammengesetzten Stoffen einer weiteren Zerlegung in verschiedenartige Stoffe nicht mehr fähig sind, als auch die materiellen Bestandtheile der einfachen und zusammengesetzten Stoffe selbst. Nach der ersteren Definition entspricht der Begriff Element dem des einfachen Körpers und lässt sich auf die Elemente im isolirten Zustande anwenden; nach der zweiten Definition fällt der Begriff Element zusammen mit dem des Atoms und dient hauptsächlich zur näheren Bezeichnung und Individualisirung desselben. Beide Begriffe dürfen aber nicht mit einander verwechselt werden, wenn nicht Unklarheit in chemischen Betrachtungen entstehen soll. Wir sind gezwungen anzunehmen, dass auch die freien Elemente vielleicht mit Ausnahme des Quecksilbers und Cadmiums selbst bei der am weitesten gehenden Zertheilung in räumlich getrennte Massentheilchen, wie sie z. B. bei der Ueberführung in den gasförmigen Aggregatzustand erreicht wird, Verbindungen von Atomen sind, welche wie bei den zusammengesetzten Körpern durch chemische Verwandtschaftskräfte zusammengehalten werden und sich daher von diesen nur durch die Gleichartigkeit ihrer materiellen Theile unterscheiden. Die Atome sind aber nach unserer Anschauung diese materiellen Theile selbst, und daher die eigentlichen Elemente der Körper. Ob diese unzerlegten Atome wirklich unzerlegbar oder ob sie selbst wieder Vereinigungen von Atomen noch einfacherer Elemente sind, ist eine Frage, welche, wenn sie auch wahrscheinlich in bejahendem Sinne beantwortet werden muss, die chemische Auffassung des Begriffes nicht alterirt. Für die exacte Wissenschaft sind die elementaren Atome so lange unzerlegbar und damit die wahren Elemente der Körper, als eine weitere Zerlegung nicht nachgewiesen werden kann.

In früheren Zeiten, wo ja auch der Begriff einer chemischen Verbindung vollkommen fehlte, und jeder mit besonderen Eigenschaften begabte Körper als eigenthümlich, und dessen Bildung als ein wahres Entstehen, nicht als ein Vereinigen verschiedener Bestandtheile oder als ein Ausscheiden eines Bestandtheils aus einer Verbindung angesehen wurde, verstand man unter Element etwas ganz Anderes. Die Vorstellungen, welche man sich über die letzten Bestandtheile der Materie bildete, wurden einzig und allein mit Hülfe der Speculation erlangt und waren ihrer ganzen Auffassung nach rein metaphysische. Seit den ältesten Völkern, von deren Cultur wir nähere Kenntniss haben, bis zu dem ersten Jahrtausend unserer Zeitrechnung finden wir ziemlich ähnliche Ansichten verbreitet. Bald begegnen wir der Annahme, dass Ein Urstoff existire, bald sind es mehrere, aus welchen die Körper zusammengesetzt sind. So galt den Persern das Feuer, den Aegyptern das Wasser als der Urstoff aller Dinge. Auch bei den Indiern finden wir diese letztere Ansicht, obgleich in anderen ihrer frühesten Schriften fünf Elemente: Feuer, Aether, Wasser, Luft und Erde als die Materie bildend angeführt werden. Auf ähnliche Anschauungen stossen wir auch bei den Griechen, bald ist es das Wasser (*Thales*), bald die Luft (*Anaximenes*), bald das Feuer (*Heraklit*), welches als Urprincip aller Dinge angenommen wurde, durch dessen Verdickung oder Verdünnung die anderen Körper entstehen sollten.

Vor allen aber war es die Lehre des Aristoteles, welche alle anderen verdrängte und viele Jahrhunderte hindurch die allein herrschende blieb. Alles Körperliche hat nach Aristoteles als materielles Substrat Einen Urstoff, welcher in den verschiedenen Körpern verschieden geformt und mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet ist. Der Urstoff an und für sich ist das völlig Prädicatlose,

Unbestimmte, Unterschiedslose, Dasjenige, das allem Werdenden als Bleibendes zu Grunde liegt, aber selbst seinem Sein nach von jedem Gewordenen verschieden ist. Erst durch das Zutreten von gewissen Grundeigenschaften sind verschiedene Zustände des Urstoffes bedingt. Als wichtigste Eigenschaften der Körper erscheinen ihm die vier physikalischen: Kalt-, Warm-, Trocken- und Feuchtsein, auf welche alle anderen zurückgeführt werden können. Zwischen diesen vier Fundamentalqualitäten sind mit Ausschluss der entgegengesetzten (Kalt und Warm, Trocken und Feucht) vier Paarungen möglich; als Träger je einer solchen Paarung erscheint nun der Urstoff in vierlei Zuständen, und diese Zustände werden als die Elemente angenommen. Dem Trocken- und Kaltsein entspricht die Erde, dem Feucht- und Kaltsein das Wasser, dem Trocken- und Warmsein das Feuer, dem Feucht- und Warmsein die Luft. Jedem Elemente kommen demnach zwei Haupteigenschaften zu, jedoch Eine vorzugsweise; der Erde das Trocken-, dem Wasser das Feucht-, dem Feuer das Warm-, der Luft das Kaltsein. Kalt und Warm werden als active Principien dem Trocknen und Feuchten als passiven gegenüber gestellt; von den Elementen das Feuer und die Luft als leichte nach oben strebende, dem Wasser und der Erde als schweren nach unten strebenden. Da die Elemente aus demselben Urstoff bestehen, so können durch Wechsel der Eigenschaften die Elemente in einander übergeführt werden. Aus der Vereinigung der Elemente können andere zusammengesetzte Körper hervorgehen, und die Eigenschaften dieser hängen von dem Verhältniss ab, in welchem jene zusammengetreten sind.

Die Lehre des Stagiriten ist auf die Verschiedenheit der Körper in ihren physikalischen Eigenschaften gerichtet, zu einer Unterscheidung nach ihren chemischen Eigenschaften fehlte damals noch jeder Anhaltpunkt. In dem Maasse jedoch, als sich bei den Versuchen, die ursprünglich zur Lösung des Problems der Metallverwandlung angestellt wurden, der Kreis erkannter chemischer Thatsachen beträchtlich erweiterte, wurde auch eine neue, der Aristotelischen nicht entgegengesetzte, sondern sie ergänzende Lehre über gewisse Grundbestandtheile als den Trägern der chemischen Eigenschaften der Körper ausgebildet. So finden wir zuerst bei den Arabern in Schriften, deren Verfasser die unter dem Namen Geber bekannte im 8. Jahrhundert nach Chr. lebende Persönlichkeit gewesen sein soll, die Ansicht ausgesprochen, dass alle Metalle aus Schwefel und Quecksilber zusammengesetzt seien, eine Ansicht, die während des ganzen Zeitalters der Alchemie die herrschende geblieben ist. Im 15. Jahrhundert wird von Basilius Valentinus das Salz als drittes Element hinzugefügt, und von ihm und seinen Nachfolgern namentlich noch von Paracelsus, dem Begründer der medicinischen Richtung der Chemie, bis zum 17. Jahrhundert auch allgemein angenommen, dass die drei genannten Elemente nicht nur die letzten Bestandtheile der Metalle, sondern der Körper überhaupt seien.

Erst gegen Mitte des 17. Jahrhunderts sehen wir eine Bekämpfung der eben ausgesprochenen Ansichten eintreten. So erkannte van Helmont die Paracelsus'schen Elemente nicht an, aber auch gegen die Aristotelischen erhebt er Einwendungen und macht geltend, dass Feuer nichts Materielles, und Erde wegen ihrer Wandelbarkeit nicht als Element betrachtet werden dürfe. Besonders ist hier Boyle anzuführen, dessen Ansichten über die Grundbestandtheile der Körper in wesentlichen Theilen mit den heutzutage geltenden übereinstimmen. Er hob zuerst die Nothwendigkeit hervor, dass man zwischen den chemischen und metaphysischen Elementen zu unterscheiden habe, und dass sich die Chemie, ohne sich um die letzten Bestandtheile der Körper zu kümmern, damit begnügen müsse, die für sie unzerlegbaren näheren Bestandtheile kennen zu lernen. Ein Anschluss an die von Boyle ausgesprochenen Ansichten ist weder bei seinen Zeitgenossen, noch unmittelbaren Nachfolgern wahrnehmbar. Nach wie vor ist noch die Annahme von Grundbestandtheilen als den Trägern gewisser Eigenschaften in Geltung, nur hat die ältere Lehre eine Erweiterung erfahren, indem zu den drei älteren: Schwefel, Quecksilber und Salz noch zwei weitere Elemente: Erde und Wasser oder Phlegma hinzutreten, eine Anschauung, der wir zuerst bei Willis, Lefebvre und Lemery begegnen.

Im 18. Jahrhundert wird die richtige Erkenntniss der Elemente immer mehr gefördert, und wenn wir auch bei Becher zunächst nur abstractere Benennungen für die alten Paracelsus'schen Elemente finden, so sehen wir doch schon seinen Schüler Stahl, den Begründer der Phlogistontheorie, wenn auch mit grosser Vorsicht bemüht, die Ideen von Boyle über die Elemente in die Chemie zu übertragen. Mit der fortschreitenden Entwickelung der Phlogistontheorie nahmen auch die Ansichten darüber, was Elemente seien, eine immer bestimmtere Gestalt an, nur wurden meistens, wie es ja bei dem Inhalt dieser Theorie nicht

anders sein konnte, der einfache Körper da vorausgesetzt, wo wir jetzt den zusammengesetzten annehmen und umgekehrt. Lavoisier's reformatorisches Eingreifen in die Chemie beseitigte das Phlogiston und damit auch die irrigen Ansichten über die Elemente. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff; die Metalle wurden jetzt als Elemente erkannt, dagegen die von den Phlogistikern als einfache Körper angesehenen Säuren und Metallkalke als Verbindungen des Sauerstoffs nachgewiesen. Die Ansichten Lavoisier's bestätigten sich im Verlauf der folgenden Zeiten grösstentheils, und wenn wir auch heutzutage das Licht und die Wärme nicht mehr als Stoffe zu den Elementen rechnen, wenn auch die Alkalien und Erden eine weitere Zerlegung erfahren haben, so sind doch im grossen Ganzen die Elemente von Lavoisier auch noch heute als solche anerkannt [1]).

Die Zahl der gegenwärtig bekannten Elemente beträgt, wenn wir die noch nicht genügend untersuchten oder angezweifelten wie Ilmenium, Neptunium, Lavoisium und das erst kürzlich von Kern entdeckte Davium vorderhand unberücksichtigt lassen, 64, deren Namen schon mit Ausnahme des erst vor wenigen Jahren entdeckten Galliums in der Einleitung zu diesem Werke angeführt sind. Es ist jedoch zweifellos, dass damit noch nicht die Grenze der existirenden Elemente erreicht ist, dafür spricht die Thatsache, dass immerfort noch neue Elemente entdeckt werden, sowie dass in dem System der nach der Grösse ihrer Atomgewichte angeordneten Elemente Lücken vorhanden sind, welche das Dasein neuer Grundstoffe vermuthen lassen. Es ist dagegen nicht wahrscheinlich, dass dieselben in grösserer Menge auf unserer Erde gefunden werden, wie denn überhaupt die Zahl der Elemente, welche die Hauptmasse der Erdrinde bilden, eine verhältnissmässig kleine ist. Aluminium, Calcium, Chlor, Eisen, Kalium, Kohlenstoff, Magnesium, Natrium, Sauerstoff, Schwefel, Silicium, Wasserstoff treffen wir vorzugsweise auf unserer Erdoberfläche an, die meisten anderen werden nur sparsam und selten, oder wenn sie auch sehr verbreitet sind, nur in geringer, oft in höchst unbedeutender Menge auf ihr gefunden. Im freien Zustande begegnen wir gleichfalls nur wenigen Elementen; dahin gehören der Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel, einige Metalle, wie Kupfer, Silber, Gold, die Platinmetalle. Wie sich aus den spektroskopischen Beobachtungen der Himmelskörper ergiebt, scheinen auch auf unserer Sonne und anderen Sonnensystemen dieselben Elemente wie auf unserer Erde enthalten zu sein.

Die Klassification der Elemente geschieht entweder auf künstliche oder natürliche Weise. Unter den künstlichen nur auf wenigen oberflächlichen Eigenschaften beruhenden Systemen ist nach dem Vorschlage von Berzelius die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle (Metalloïde) die gebräuchlichste gewesen. Dieses Klassificationsprincip hat neben manchen Vorzügen besonders den Mangel, dass man keine so bestimmte unterscheidende Kennzeichen besitzt, um eine scharfe Grenze zwischen beiden Klassen ziehen zu können, und dass daher der individuellen Beurtheilung in Bezug auf die Stellung der Elemente im System ein zu grosser Spielraum gelassen ist. Im Allgemeinen werden diejenigen Elemente, welche sich durch den charakteristischen Metallglanz sowie durch die Bildung basischer Oxyde auszeichnen, zu den Metallen, die nicht metallisch glänzenden und saure oder indifferente Oxyde gebenden Elemente zu den Metalloïden gerechnet.

In neuerer Zeit wird die Eintheilung in natürliche Gruppen chemisch analoger Elemente, wie sie sich bei der Anordnung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte von selbst ergeben, vielfältiger angewandt. Neben einer grösseren Sicherheit in der Anweisung der Stelle, welche ein bestimmtes Element in dem System einnimmt, bietet diese Eintheilungsart den Vortheil, dass sie nicht nur die gegenseitigen Beziehungen der Elemente zu einander übersichtlicher hervortreten lässt, sondern auch indem sie neue Beziehungen aufdeckt, neue Wege zum Erforschen des Wesens der Elemente anbahnt.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass die Atomgewichte mancher durch ähnliche Eigenschaften ausgezeichneter Elemente in einem einfachen numerischen Verhältniss zu einander stehen; so besitzen einige chemisch und physikalisch nahe verwandte Elemente wie Mn, Fe, Ni, Co, oder Pd, Rh, Ru, oder Pt, Ir, Os nahezu das gleiche Atomgewicht; bei anderen meistens in Gruppen von je dreien auftretenden, nach Döbereiner [2]) sogenannte Triaden bildenden Elementen sind die Atomgewichte einfache Multipla von einander, oder sie nehmen in einer Weise zu, dass das Atomgewicht des einen das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten

---

[1]) Kopp, Geschichte d. Chem. *2*; Beiträge zur Geschichte d. Chem. 3. Stück. 1875, S. 4 ff.; Entwickelung d. Chem. in der neueren Zeit. 1873, S. 5 ff. — [2]) Pogg. Ann. *15*, S. 301.

der beiden anderen ist. So verhalten sich z. B. die Atomgewichte des O = 16, S = 32, Se = 80, Te = 128 wie 1 : 2 : 5 : 8, so ist, wenn Li = 7, Na = 23 und K = 39, das Atomgewicht des Na das arithmetische Mittel aus dem des Li und K u. s. w. [1]).

Derartige Regelmässigkeiten haben fortwährend die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt, und wiederholt ist die Frage erörtert worden, ob nicht daraus die Zusammengesetztheit der elementaren Atome zu folgern sei, und in der That lag es nahe, die immer wiederkehrende gleiche Differenz in den Atomgewichten mancher Elemente auf dieselbe Ursache wie die gleichen Differenzen in den Molekulargewichten der homologen Reihen organischer Verbindungen zurückzuführen, nämlich auf eine Differenz in der Zusammensetzung ihrer sogenannten Atome.

Betrachtungen dieser Art wurden zuerst von Pettenkofer, Dumas u. A. (s. Art. Atom, Bd. I, S. 889) angestellt. Es wurde dabei vielfach der Versuch gemacht, diese Regelmässigkeiten durch einen allgemeinen Ausdruck etwa von der Form $A = a + nd$, wobei A das Atomgewicht, a, n und d ganze meist nicht zu grosse Zahlen bedeuten, darzustellen.

Da man jedoch noch nicht über so genaue Atomgewichtsbestimmungen verfügte und man daher häufig die durch den Versuch erhaltenen Atomgewichtszahlen diesen numerischen Regelmässigkeiten zulieb abänderte, so wurden derartige Betrachtungen meist mit Misstrauen aufgenommen und mit der exacten Forschung für unvereinbar erklärt.

Erst mit der Vervollkommnung der Atomgewichtsbestimmungsmethode, erst nachdem durch Anwendung der Avogadro'schen Hypothese und des Dulong-Petit'schen Gesetzes die Vorstellungen über Atomgewicht eine sicherere und vergleichbarere Grundlage gewonnen haben, haben auch derartige Bestrebungen eine grössere Berechtigung erlangt, und ist es besonders die von Lothar Meyer [2]) versuchte, von Mendelejeff [3]) entschiedener und unabhängig von Ersterem [4]) ausgesprochene einheitliche Zusammenstellung sämmtlicher Elemente, welcher man eine immer zunehmende Bedeutung nicht absprechen kann.

Dieses System gründet sich auf die Beobachtung, dass physikalisches und chemisches Verhalten der Elemente durch die Grösse ihrer Atomgewichte bestimmt ist, so dass die Eigenschaften periodische Functionen der Atomgewichte sind. Werden die Elemente einfach nach der Grösse ihrer Atomgewichte in arithmetischer Reihenfolge geordnet, so sieht man beim Durchgehen einer solchen Reihe den Charakter der Elemente regelmässig und allmälig mit zunehmendem Atomgewicht sich ändern, bis bei einer gewissen Differenz derselbe mehr oder weniger vollständig und zwar in derselben Reihenfolge wiederkehrt. So finden sich die wesentlichsten Eigenschaften des Lithiums (Li = 7) nach einem Zuwachs von 16 Einheiten im Natrium (Na = 23) und nach einem weiteren gleichen Zuwachs im Kalium (K = 39) wieder, auf dem Wege dahin treffen wir in buntester Reihe erst die Elemente Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, dann wieder Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor u. s. w. an, aber immer ist die Reihenfolge eine solche, dass einem bestimmten zwischen Lithium und Natrium liegenden Element, ein analoges zwischen Natrium und Kalium entspricht. Bricht man daher die Reihe bei Elementen ähnlicher Natur ab, so erhält man eine Anzahl von kürzeren Reihen, welche sich in einem Netze so zusammenstellen lassen, dass in den Horizontalreihen die Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes auf einander folgen, während in den Verticalreihen die chemisch ähnlichen Elemente, nach natürlichen Familien geordnet, zusammenstehen. Statt der netzförmigen Anordnung kann man sich auch die Elemente um einen Cylinder herum nach der Grösse ihrer Atomgewichte spiralförmig angeordnet denken, wobei eine continuirlich fortlaufende Schraubenlinie entsteht, welche so beschaffen ist, dass die über einander stehenden Elemente wieder derselben Familie angehören [5]). Vergleicht man die einzelnen Glieder einer solchen natürlichen Gruppe mit einander, so bemerkt man, dass dieselben in ungleichem Grade sich

---

[1]) Vgl. Gmel. Handb. d. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 52. — [2]) Ann. Ch. Pharm. Suppl. *7*, S. 354; Jahresber. 1870, S. 9. — [3]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 405; Ann. Ch. Pharm. Suppl. *8*, S. 133; vergl. auch Baumhauer: „Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der Natur der chemischen Elemente", 1870. — [4]) Ueber Prioritätsansprüche vergl. Mendelejeff, Dt. chem. Ges. 1871, S. 348; Gerstl, Ebend. 1871, S. 132; Lothar Meyer, „Die modernen Theorien der Chemie" 3. Aufl. 1876, S. 290 Anmerk.; Newlands, Chem. News *32*, p. 21, 192; Jahresber. 1875, S. 7. — [5]) Baumhauer (Dt. chem. Ges. 1873, S. 653) hält es für besser, statt des Cylinders einen Kegel zu wählen und den Wasserstoff an die Spitze desselben zu setzen.

ähnlich sind. Gewöhnlich sind in der 7 bis 8 Elemente umfassenden Gruppe 4 bis 5 näher mit einander verwandt als die übrigen 3, die jedoch wieder unter sich grössere Aehnlichkeit besitzen. So sind z. B. die fünf Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs einander ähnlicher, als die derselben Gruppe zugezählten Schwermetalle Cu, Ag, Au, die nur in einzelnen Eigenschaften (Isomorphismus mancher Verbindungen) mit ersteren übereinstimmen. So sind N, P, As, Sb oder O, S, Se, Te näher mit einander verwandt, als mit V, Nb, Ta oder Cr, Mo, Wo, die jedoch wieder unter sich grössere Aehnlichkeit besitzen.

Betrachtet man die Horizontalreihen einer solchen Tabelle etwas genauer, so zeigt sich hier ein bald mehr bald weniger schroffer Wechsel in den Eigenschaften, den jedoch gleichfalls ein Gesetz beherrscht, und denselben in nahen Zusammenhang mit der Grösse der Atomgewichte bringt. Es tritt dies besonders deutlich hervor, wenn man die Aenderung in den Eigenschaften Schritt für Schritt verfolgt und in bestimmten Grössen ausgedrückt mit einander vergleicht. Eine dieser Eigenschaften, die bis jetzt für die meisten Elemente mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte, ist das Atomvolumen der Elemente. Nimmt man zur Einheit des specif. Gewichts das Wasser, und zur Einheit des Volumens den Raum, welcher von der Gewichtseinheit des Wassers eingenommen wird, so ergiebt sich das Atomvolumen V durch Division des specif. Gewichts d in das Atomgewicht A: $V = \frac{A}{d}$.

Die Atomvolumina der Elemente sind gleichfalls schon in früheren Zeiten mit einander verglichen worden[1]), und es haben sich dabei manche Regelmässigkeiten (z. B. ähnliche Elemente haben ein gleiches oder nahezu gleiches Atomvolumen wie Fe, Co, Ni; S und Se; Pd, Rh; Ir, Pt; bei anderen wächst das Atomvolumen mit steigendem Atomgewicht Li, Na, K, Rb) ergeben, welche jedoch so lange ohne inneren Zusammenhang blieben, bis von Lothar Meyer[2]) das Atomvolumen als Function der Atomgewichte allgemein dargestellt worden ist.

Vergleicht man die Veränderungen, welche das Atomvolumen erfährt, wie dies durch folgende Tabelle (S. 6) erleichtert wird, so zeigt sich eine auffallende Periodicität, die noch ersichtlicher wird durch eine graphische Darstellung. Nimmt man die Atomgewichte als Abscissen und die entsprechenden Atomvolumina als Ordinaten, so ergiebt sich durch Verbindung der Endpunkte der letzteren eine Curve, welche durch fünf Maxima in sechs Abschnitte zerlegt wird, und aus deren Verlauf man sofort ersieht, dass die Raumerfüllung wie auch andere physikalische und chemische Eigenschaften eine periodische Function der Grösse ihres Atomgewichtes sind. Man sieht bei näherer Betrachtung der Stellung der Elemente auf der Curve, dass an entsprechenden Stellen der einander ähnlichen Curvenstücke sich Elemente mit ähnlichen Eigenschaften vorfinden, sowie dass die Eigenschaften sehr verschieden sind, je nachdem das Element auf steigendem oder fallendem Curvenast liegt. Alle leichtflüssigen, flüchtigen oder gasförmigen Elemente befinden sich auf den aufsteigenden Curvenästen; die strengflüssigen im oder nahe am Minimum oder auf den absteigenden Aesten. Mit anderen Worten diejenigen Elemente, welche durch Vergrösserung ihres Atomgewichtes auch ihr Atomvolumen vergrössern würden, besitzen leichter von einander trennbare Moleküle, als diejenigen Elemente, welche ihr Atomvolumen verkleinern würden, wenn es möglich wäre, sie durch Vergrösserung ihres Atomgewichtes in das nächst folgende Element zu verwandeln.

Dehnbar sind nur solche Elemente, welche in einem Maximum oder Minimum der Curve liegen oder unmittelbar auf ein solches folgen, und zwar liegen die Leichtmetalle in den Maximalpunkten, die dehnbaren Schwermetalle in den Minimalpunkten und den aus diesen emporsteigenden Stücken der Curve. Spröde Schwermetalle stehen kurz vor dem Minimum auf absteigender Curve; spröde nichtmetallische Elemente befinden sich auch auf den aufsteigenden, einem Maximum vorher gehenden Theilen der Curve.

Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit stehen aber in einem nahen Zusammenhange mit dem inneren Gefüge der Masse, insbesondere mit der Krystallform und der Ausdehnung durch die Wärme. Die im oder nahe am Maximum befindlichen Elemente krystallisiren fast durchweg regulär, während die auf steigender Curve liegenden flüchtigen Elemente nicht regulär krystallisiren. Nach Fizeau[3]) besitzen die auf steigender Curve liegenden flüchtigen Elemente fast ausnahmslos einen grösseren Ausdehnungscoëfficienten, als die im Minimum stehenden strengflüssigen.

---

[1]) Kopp, Theoret. Chem. 1863, S. 180. — [2]) Ann. Ch. Pharm. Suppl. *7*, S. 354 u. „Die modernen Theorien der Chemie“ 1876. — [3]) Pogg. Ann. *126*, S. 611; *128*, S. 564.

	Li	Be?	B	C	N	O	F			
A . . .	7,01	9,3	11,0	11,97	14,01	15,96	19,1	—	—	—
d . . .	0,59	2,1	2,68?	3,3 (Diam.)	—	—	—	—	—	—
V . . .	11,9	4,4	4,1	3,6	—	—	—	—	—	—
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
A . . .	22,99	23,94	27,3	28	30,96	31,98	35,37	—	—	—
d . . .	0,97	1,74	2,56	2,49	2,3	2,04	1,38 (flüssig)	—	—	—
V . . .	23,7	13,8	10,7	11,2	13,5	15,7	25,6	—	—	—
	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
A . . .	39,04	39,90	—	48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6
d . . .	0,86	1,57	—	—	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
V . . .	45,4	25,4	—	—	9,3	7,7	6,9	7,2	6,9	6,7
	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
A . . .	63,3	64,9	68 ?	—	74,9	78	79,75	—	—	—
d . . .	8,8	7,15	5,96	—	5,67	4,6	2,97 (flüssig)	—	—	—
V . . .	7,2	9,1	11,5?	—	13,2	16,9	26,9	—	—	—
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
A . . .	85,2	87,2	89,6	90	94	95,8	—	103,5	104,1	106,2
d . . .	1,52	2,50	—	4,15	6,27	8,6	—	11,3	12,1	11,5
V . . .	56,1	34,9	—	21,7	15,0	11,1	—	9,2	8,6	9,2
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te[1]	J			
A . . .	107,66	111,6	113,4	117,8	122	128 ?	126,53	—	—	—
d . . .	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,95	—	—	—
V . . .	10,2	12,9	15,3	16,1	18,2	20,5	25,6	—	—	—
	Cs	Ba	Ce	La		Di				
A . . .	132,5	136,8	137	139	—	147	—	—	—	—
d . . .	—	3,75	—	—	—	—	—	—	—	—
V . . .	—	36,5	—	—	—	—	—	—	—	—
			Er		Ta	Wo		Os[1]	Ir	Pt
A . . .	—	—	170,6	—	182	184	—	198,6	196,7	196,7
d . . .	—	—	—	—	10,8	19,3	—	21,4	21,15	21,15
V . . .	—	—	—	—	16,9	9,6	—	9,3	9,3	9,3
	Au[1]	Hg	Tl	Pb	Bi					
A . . .	196,2	199,8	203,6	206,4	210	—	—	—	—	—
d . . .	19,3	13,59	11,86	11,83	9,82	—	—	—	—	—
V . . .	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1	—	—	—	—	—
				Th		U				
A . . .	—	—	—	233,9	—	240	—	—	—	—
d . . .	—	—	—	7,7	—	18,3	—	—	—	—
V . . .	—	—	—	30,4	—	13,1	—	—	—	—

[1]) Um eine richtige Gruppirung zu ermöglichen, sind einige Elemente, deren Atomgewicht übrigens noch nicht als sicher bestimmt gelten darf, umgestellt worden. Tellur vor Jod, Osmium vor Iridium und Platin, und diese wieder vor Gold.

Die Brechung des Lichtes durch die Elemente wird ebenfalls von der Grösse des Atomgewichtes beeinflusst. Die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität hängt mit der Dehnbarkeit innig zusammen und ist daher wie diese eine periodische Function des Atomgewichtes. Auch die specifische

Wärme zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen abhängig nicht nur vom Atomgewicht, sondern auch vom Atomvolumen. Das Gesetz von Dulong und Petit hat wenigstens bei Mitteltemperaturen nur für diejenigen Elemente keine Gültigkeit, welche ausser kleinen Atomgewichten auch kleine Atomvolumina besitzen. Ob auch das magnetische und diamagnetische Verhalten mit dem Atomgewicht in näherem Zusammenhang steht, lässt sich bis jetzt mit Sicherheit nicht ermitteln.

Nicht weniger als die physikalischen sind auch die chemischen Eigenschaften der Elemente bestimmt durch die Grösse ihres Atomgewichtes. Das elektrochemische Verhalten wechselt regelmässig, und zwar sind die Elemente auf fallender Curve positiv, auf steigender negativ; in den drei letzten grösseren Abschnitten im Maximum und Minimum und den darauf folgenden Curvenästen positiv, in den dem Minimum und Maximum vorangehenden Curvenästen negativ.

Besonders deutlich zeigt sich die Abhängigkeit des chemischen Werthes der Elemente von der Grösse ihrer Atomgewichte in folgender Tabelle:

einwerthig	zweiwerthig	dreiwerthig	vierwerthig	dreiwerthig	zweiwerthig	einwerthig
Li Cl	Be Cl_2	B Cl_3	C H_4	N H_3	O H_2	F H
Na Cl	Mg Cl_2	Al Cl_3	Si H_4	P H_3	S H_2	Cl H

Der chemische Werth wird für manche Elemente ein grösserer, wenn man auch die Verbindungen mit elektronegativen Atomen berücksichtigt, z. B.

Ag Cl	Cd Cl_2	J Cl_3	Sn Cl_4	Sb Cl_5	Te Cl_4	J Cl_3
				Sb Cl_3	Te Cl_2	J Cl

Die grösste Regelmässigkeit zeigt sich jedoch in der Zusammensetzung der Oxyde und der damit in nahem Zusammenhange stehenden Hydrate und Salze:

Na_2O	Mg_2O_2	Al_2O_3	Si_2O_4	P_2O_5	S_2O_6	Cl_2O_7
K_2O	Ca_2O_2	—	Ti_2O_4	V_2O_5	Cr_2O_6	Mn_2O_7
Na OH	Mg $(OH)_2$	Al $(OH)_3$	Si $(OH)_4$	P O $(OH)_3$	$SO_2(OH)_2$	ClO_3 (OH)

Wie man sieht, ist die chemische Valenz der Elemente, wie sie sich aus der Zusammensetzung ihrer Verbindungen ergiebt, gleichfalls eine periodische Function ihres Atomgewichtes.

Diese Beziehungen zwischen den Eigenschaften und den Atomgewichten der Elemente sind, wenn uns auch das allgemeine Gesetz welches dieselben beherrscht vorläufig unbekannt bleibt, für eine Systematik der Elemente von grossem Werth; sie haben ausserdem noch dahin geführt, zu neuen Atomgewichtsbestimmungen anzuregen und dadurch manche ungenaue ältere Angabe zu beseitigen; sie haben es ferner möglich gemacht durch die vorhandenen Lücken, die Existenz neuer Elemente wahrscheinlich zu machen, und deren Eigenschaften theilweise zum Voraus zu bestimmen. Die Entdeckung des Galliums durch Lecoq de Boisbaudran, und die grossentheils erfolgte Uebereinstimmung der Eigenschaften mit dem von Mendelejeff[1]) als Ekaaluminium bezeichneten hypothetischen Element, hat zur Anerkennung und Bestätigung dieses periodischen Gesetzes beigetragen.

Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den Atomgewichten sind in neuerer Zeit noch von Blomstrand[2]), Zängerle[3]) und Wachter[4]) veröffentlicht. Der Erstere greift wieder auf die Ideen von Berzelius über die elektrische Polarität der Atome zurück, und theilt darauf die Elemente ein in zwei Gruppen: unpaarig atomige (Wasserstoffgruppe) und paarig atomige (Sauerstoffgruppe). Der Zweite schliesst aus den beobachteten Regelmässigkeiten inner-

[1]) Jahresber. 1871, S. 5; 1875, S. 207; 1876, S. 243. — [2]) Dt. chem. Ges. 1870, S. 533. — [3]) Ebend. 1871, S. 571. — [4]) Ebend. 1878, S. 11.

halb einer natürlichen Gruppe, dass die Elemente einer solchen Combinationen dreier Urelemente sind, und dass sich demnach das Atomgewicht irgend eines chemischen Elementes durch die Formel $bA + cE + dJ$ ausdrücken lasse, wo b, c, d die Anzahl, A, E, J die Gewichte der Atome der Urelemente bedeuten. Der Letztere sucht nachzuweisen, dass die Eigenschaften der Elemente vom Atomgewicht und der Valenz in ganz ähnlicher Weise abhängig sind, wie die Eigenschaften der Verbindungen vom Gewicht und der Constitution ihrer Moleküle.

Ueber die „Natur der Elemente" sind ferner noch von Groshans[1]), Simmen[2]) ausführlichere Betrachtungen angestellt worden, auf welche jedoch hier nur verwiesen werden kann. *C. H.*

Elemi. Elemigummi oder Elemiharz. Es kommen unter diesem Namen wohl verschiedene Harze im Handel vor. Das gewöhnliche oder westindische Elemi (*El. occidentale*) soll von *Icica icicariba* Dec. (*Amyris elemifera* L.) stammen. Es bildet eine fettglänzende gelbliche oder bräunliche, im frischen Zustande weiche, nach längerem Stehen an der Luft härtere Masse; es leuchtet erwärmt gerieben im Dunkeln, ist leicht schmelzbar.

Elemiharz ist ein Gemenge verschiedener Substanzen; es enthält ätherisches Oel (etwa 10 bis 12 Proc.), ein in kaltem (etwa 60 Proc.) und ein erst in heissem (etwa 25 Proc.) Alkohol lösliches Harz, fremde Einmengungen und (2 bis 3 Proc.) Aschenbestandtheile.

Das durch Destillation des Harzes mit Wasser erhaltene Elemiöl[1]) ist ein farbloses Terpen $C_{10}H_{16}$ von eigenthümlichem Geruch, von 0,85 specif. Gewicht und dem Rotationsvermögen -90^0 (Deville); es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und siedet bei 172^0; die Dampfdichte $= 4{,}0$ gefunden; es bildet mit Chlorwasserstoff zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, die eine fest (optisch inactiv), die andere flüssig. Es verhält sich sonst ähnlich dem Terpentinöl. 100 Thle. Harz geben frisch 10 bis 12 Proc., wenn eingetrocknet 3,5 Proc. Oel[2]).

Kalter Alkohol löst aus dem Elemi ein amorphes saures Harz [nach Johnston[3]) von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_2$], und nach Baup[4]) auch eine geringe Menge des beim Verdampfen in glänzenden Krystallen sich abscheidenden Elemin, das sich nicht in Wasser, aber in 20 Thln. kaltem Weingeist, leichter in absolutem Alkohol und in Aether löst, und bei nahe 200^0 schmilzt. Wird der in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Elemiharzes mit Alkohol erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten des Filtrats ein krystallinisches Harz ab, dessen Zusammensetzung nach den Analysen von Rose[5]) und von Johnston[3]) der Formel $C_{40}H_{64}O$, nach der von Hess[6]) $= C_{20}H_{32}O$ entspricht. Baup[4]) hält es für identisch mit dem Amyrin[7]) (s. unten) des Arbol-a-Brea-Harzes (s. Bd. I, S. 725) und vielleicht auch mit dem von Laurent[7]) untersuchten Bestandtheil des Animeharzes (s. Bd. I, S. 634); es ist leicht löslich in Aether oder in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der Lösung; es schmilzt bei 177^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen durchsichtigen Masse; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Die Mutterlauge von Amyrin giebt beim Verdampfen auch eine geringe Menge eines amorphen glasartigen Harzes, welches weniger Kohlenstoff und etwas mehr Sauerstoff enthält als jenes.

Beim Erhitzen von Elemiharz mit Salpetersäure bildet sich Camphresinsäure[8]), beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich weder Phloroglucin noch Protocatechusäure (Hlasiwetz und Barth).

Das Manilla-Elemi, welches jetzt in grosser Menge nach Europa gebracht wird und welches Baup untersuchte (s. Bd. I, S. 724), ist nach Flückiger und Hanbury[9]) identisch mit dem Arbol-a-Brea-Harz; es stammt nach Blanco von *Icica Abilo*, einer unbekannten Pflanze, und kommt von den Philippinen. Es enthält ätherisches Oel, Bryoïdin, Breïdin, Breïn, einen Bitterstoff, und vorwiegend ein krystallisirbares Harz, das Amyrin.

---

[1]) Jahresber. 1875, S. 7. — [2]) Jahresber. 1876, S. 4.

Elemi: [1]) Deville, Ann. ch. phys. [3] *27*, p. 88; Ann. Ch. Pharm. *71*, S. 382. — [2]) Stenhouse, Ebend. *35*, S. 304. — [3]) Ebend. *29*, S. 137. — [4]) Ann. ch. phys. [2] *31*, p. 308; Ann. Ch. Pharm. *80*, S. 315. — [5]) Ebend. *32*, S. 297; *40*, S. 307. — [6]) Ebend. *29*, S. 139; J. pr. Chem. *16*, S. 162; *19*, S. 508. — [7]) Ann. ch. phys. [2] *66*, p. 315. — [8]) Schwanert, Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 124. — [9]) Pharmacographia p. 132. — [10]) Flückiger, N. Rep. Pharm. [3] *24*, S. 221 (1875). — [11]) Maujeau, J. pharm. (1823) *9*, p. 47; Bonastre, Ebend. (1824) *10*, p. 199; Dumas, J. pharm. *21*, p. 193; Ann. Ch. Pharm. *15*, S. 160; Baup, Ann. ch. phys. [2] *31*, p. 308; Ann. Ch. Pharm. *80*, S. 315; J. ch. et pharm. (1851) *20*, p. 321. — [12]) Buri, N. Rep. Pharm. [3] *25*, S. 193 (1876). — [13]) O. Hesse, Ann. Ch. Pharm. *192*, S. 179.

Das ätherische Oel (etwa 10 Proc. des rohen Harzes) wird durch Destillation mit Wasser erhalten; es ist farblos neutral von eigenthümlichem Geruch, von 0,861 specif. Gewicht bei 15°; es polarisirt stark rechts; bei der Rectification des Oels wirkt das erste Destillat besonders stark rechtsdrehend, die folgenden Fractionen schwächer, zuletzt destillirt linksdrehendes Oel. Bei der Sättigung mit Chlorwasserstoffgas färbt das Oel sich dunkelviolett.

Das Bryoïdin[10]) (s. Bd. I, S. 725) ist $= C_{20}H_{38}O_3$; es löst sich in etwa 400 bis 500 Thln. kaltem und in etwa 200 Thln. kochendem Wasser; es löst sich in der Kälte in 147 Thln. 22proc. Alkohol, viel leichter beim Erhitzen; es schmilzt bei 135° bis 136°, fängt aber schon unter 100° an sich zu verflüchtigen.

Der Hauptbestandtheil des Elemiharzes ist das Amyrin, zuerst näher von Baup[11]), zuletzt von Buri[12]) untersucht, es ist in dem Harze in mikroskopischen Krystallen enthalten; durch Ausziehen des Harzes mit kaltem 90procent. Alkohol, Auflösen des Rückstandes in heissem Weingeist und Umkrystallisiren der beim Abdampfen erhaltenen Krystalle wird es in farblosen seideglänzenden doppelt brechenden Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{25}H_{42}O$ entspricht; Hesse[13]) nimmt $C_{47}H_{78}O_2$ an. Nach den Analysen von Rose und Hess war die Formel $C_{40}H_{66}O$. Es ist unlöslich in Wasser, 1 Thl. löst sich in etwa 27,5 Thln. kaltem 92proc. Weingeist, viel leichter in heissem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt es grösstentheils heraus. Es löst sich auch leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es lenkt in Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Bei 177° schmilzt es, dabei sublimirt nur ein kleiner Theil unzersetzt, gleichzeitig fängt es an sich zu zersetzen. Bei der trocknen Destillation bildet sich eine terpentinartige Flüssigkeit; beim Erhitzen bis zum beginnenden Glühen bildet sich ein gelbes Pulver; diese Producte sind Gemenge von nicht näher untersuchten Körpern. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung; Salzsäure wirkt nicht auf Amyrin ein. Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein, es bildet sich Oxalsäure und eine Harzsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Oxalsäure neben Spuren flüchtiger Säuren. Bei Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung von Amyrin bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus warmem Weingeist umkrystallisirt ein farbloses undeutlich krystallinisches Pulver giebt $= C_{40}H_{63}Br_3O$; es wird schon beim Kochen mit Alkohol theilweise zersetzt, schmilzt bei 130° und zersetzt sich dabei unter Aufschäumen. Beim Erhitzen von Amyrin mit Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre bildet sich Acetylamyrin $C_{25}H_{41}(C_2H_3O)O$; es krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen glimmerartigen Blättchen, welche sich in 680 Thln. kaltem 92proc. Alkohol lösen; es schmilzt bei 198° und erstarrt sogleich beim Erkalten.

Zuweilen soll ostindisches Elemi (von *Amyris ceylonica* L. oder *Balsamodendron ceylonicum* Kunth) in den Handel kommen. Nach Landerer kommt in Smyrna und Konstantinopel afrikanisches Elemi vor, es soll aus Nubien und Egypten kommen, und stammt vielleicht von *Elaeagnus hortensis* L. Ausserdem kommen verschiedene Harze als Elemi vor: Brasilien-Elemi von verschiedenen Arten *Icica* stammend, Mauritius-Elemi von *Colophonia Mauritiana* Dec., welches dem Arbol-a-Brea-Harz sehr ähnlich ist, mexikanisches Elemi von *Amyris elemifera* ist nach Hanbury seit nahe 30 Jahren fast ganz aus dem Handel verschwunden.

Das Elemiharz wird hauptsächlich als Zusatz zu Alkohol-Firnissen und zu Terpentinöl-Firnissen verwendet, um das Sprödewerden derselben beim Trocknen zu verhindern; es wird nur wenig in der Pharmacie als Zusatz zu Salben gebraucht, doch ist Elemisalbe officinell. *Fg.*

Elephantenfett*), weiss und geruchlos, bei 28° schmelzend, hauptsächlich aus Palmitin und Stearin bestehend.

Elephantenharn. Als solcher wird wohl das Purree (s. Euxanthinsäure) bezeichnet.

Elephantenläuse. So nennt man der Grösse wegen und der Form nach zwei Früchte, welche früher in den Apotheken gebraucht wurden.

Die westindischen Elephantenläuse, die Früchte von *Anacardium occidentale*, auch Acajounüsse genannt, sind nierenförmig, etwa 1 Zoll lang; sie enthalten einen öligen süssen essbaren Kern. Zwischen den Lamellen des Pericarps der Früchte findet sich ein dickflüssiger harzartiger blasenziehender Balsam, der Acajougummi und Harz (s. Bd. I, S. 31 u. 32), Anacardsäure (S. 446) und Cardol (s. Bd. II, S. 435) enthält neben Gerbsäure und Ammoniak.

---

*) Filhol u. Joly, Compt. rend. *35*, p. 393.

Die ostindischen Elephantenläuse, die Früchte von *Semecarpus Anacardium* oder *Anacardium longifolium*, sind herzförmig, glatt, etwa 3 Zoll lang, mit ölig mildem Kern. Die zellige Schale enthält einen öligen scharfen Saft, der an der Luft schwarz wird und auf Leinwand schwarze Flecken macht, die durch Chlor und Säuren nicht zerstört, sondern nur etwas blasser, durch Alkalien aber wieder dunkler werden. In Ostindien soll dieser Saft als „unauslöschliche Dinte" zum Bezeichnen von Wäsche u. dgl. benutzt werden. Nach Kindt*) erhält man eine geeignete Lösung, wenn man den dickflüssigen schwarzen Saft der Samen mit Aether und absolutem Alkohol mischt, und die Flüssigkeit an der Luft zur passenden Consistenz verdampfen lässt; durch Befeuchten mit Kalkwasser oder anderem Alkali werden die Schriftzüge tief schwarz. *Fg.*

Elfenbein. Als solches werden zunächst die Stosszähne der Elephanten, dann auch die Narwalzähne und die Walrosszähne und auch die Zähne von Hippopotamus verarbeitet, welche letztere besonders hart und rein weiss sind. Vielfach werden auch Zähne von Mammuth aus Sibirien als Elfenbein verarbeitet. Elfenbein ist gelblichweiss bis weiss, es ist dicht elastisch, in dünnen Stücken durchscheinend, auf geschliffenen Flächen eigenthümlich zartstreifige oder gestricktfaserige Zeichnungen zeigend, dadurch wie durch Dichte und Durchscheinenheit sich von Knochen unterscheidend. Elfenbein besteht wie Knochen aus (etwa $^1/_4$) Knorpel und ($^3/_4$) Knochenerde, welche letztere durch verdünnte Salzsäure gelöst wird, wobei Knorpel zurückbleibt, welcher beim Kochen mit Wasser Leim giebt. Elfenbein wird oft mit der Zeit gelb; um es zu bleichen, kann man es in eine Lösung von 1 Thl. Chlorkalk und 4 Thln. Wasser[1]) legen; oder kann es in eine verdünnte Lösung von schwefligsaurem Natron legen, und danach Salzsäure zusetzen[2]). — Nach Cloëz[3]) soll man das zu bleichende Elfenbein unter Terpentinöl einige Tage dem Sonnenlicht aussetzen. Nach Jacobsen[4]) bleicht Elfenbein leicht, wenn es mit einem Gemenge von 1 Thl. Terpentinöl und 3 Thln. Alkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Nach anderen Angaben soll man Elfenbein um es zu bleichen in gesättigte Alaunlösung legen, oder in dünnem Kalkbrei erwärmen.

Elfenbein lässt sich durch Einlegen in Farbbrühe leicht färben, so mit Indigolösung, mit dem Gemenge von Bleisalzdecoct mit Eisen oder chromsaurem Kali, mit Anilinfarben, Pikrinsäure u. s. w. Zum Aetzen auf Elfenbein (Maassstäbe, Thermometerskalen) wendet man Schwefelsäure oder Silberlösung an, um schwarze, und Goldlösung, um purpurrothe Zeichnungen zu erhalten. Das durch Silber geschwärzte Elfenbein nimmt beim Reiben mit Wolle Metallglanz an. Wenn Elfenbein nur kurze Zeit in kalte verdünnte Salzsäure oder in verdünnte Phosphorsäure[4]) von 1,13 specif. Gewicht gelegt wird, so wird es durchscheinend, und wird in heisses Wasser gelegt weich und etwas biegsam[5]).

Statt des Elfenbein werden oft Knochen von Elephanten, aber auch von Ochsen u. s. w. verarbeitet; durch die geringe Dichtigkeit und die porösere Structur sind sie leicht von Elfenbein zu unterscheiden.

Man hat aber auch vielfach künstliche Mischungen vom Ansehen des Elfenbeins dargestellt, das „künstliche Elfenbein".

Mayall[6]) mengt gleiche Theile Knochenpulver (Knochenerde?) oder Elfenbeinpulver mit Eiweiss oder Leim, oder mit einem Gemenge von 2 Thln. gefälltem schwefelsauren Baryt (Permanentweiss) und 1 Thl. Eiweiss zu einem Teig, den man durch Auswalzen und Pressen in dünne Blätter formt. Oder man mengt zu einer aus 2 Thln. Gelatine dargestellten syrupdicken Lösung eine Mischung von 5 Thln. Porzellanerde, 2 Thln. gefälltem kohlensauren Kalk und 1 Thl. Bleiweiss. Namentlich durch Behandeln von Leim mit Alaun unter Zusatz von Kreide wird sogenanntes künstliches Elfenbein dargestellt; Munk[7]) kocht aus Knochen und Lederabfällen Gallerte, welche er durch Erhitzen mit Alaunlösung klärt; danach wird die Masse mit der nöthigen Farbe versetzt in Formen gegossen; die so erhaltenen Tafeln werden 10 bis 12 in Alaunwasser zum Erhärten gelegt.

Eine Composition besonders zur Darstellung von Billardkugeln soll aus Papiermasse oder Cellulose gemengt mit Thon oder Schwerspath, Kalk u. s. w. unter Zusatz von Leim oder von Collodium und verschiedenen Farbstoffen dargestellt

---

*) Dingl. pol. J. *153*, S. 393.

Elfenbein: [1]) Angerstein, Dingl. pol. J. *137*, S. 155. — [2]) Artus, Ebend. *192*, S. 515. — [3]) Arch. Pharm. [3] *6*, S. 552. — [4]) Elsn. chem. techn. Mitth. (1869—70) *19*, S. 42. — [5]) Elsner, Dingl. pol. J. *92*, S. 79; *110*, S. 37. — [6]) Polyt. Centralbl. 1857, S. 765. — [7]) Württemb. Gewerbebl. 1853, S. 144; Dingl. pol. J. *129*, S. 240. — [8]) Chem. News 1866 Oct. p. 191; Dingl. pol. J. *183*, S. 498. — [9]) Cheverton, Ebend. *127*, S. 213; Angerstein, Ebend. *137*, S. 155. — [10]) Chem. Centr. 1877, S. 383, 384.

werden. Auch soll aus Elfenbeinabfällen durch Zusatz von Bindemitteln ein künstliches Elfenbein, welches als Ivoirit bezeichnet wird, in den Handel kommen [10]).

Marquard [8]) stellt durch Auflösen von Kautschuk in Chloroform, Behandeln der Lösung mit Ammoniakgas und Auswaschen mit heissem Wasser und Erhitzen eine weisse pulverige Masse dar, welche mit etwas Chloroform versetzt, nach dem Zumischen von gefälltem Kalkphosphat oder kohlensaurem Zinkoxyd heiss zusammengepresst wird.

Zuweilen giebt man Gypsabgüssen dadurch ein elfenbeinartiges Ansehen, dass man sie zuerst bei 90^0 bis 100^0 (nach Cheverton, der sein Fabrikat *protean-stone* nennt, bei 120^0 bis 175^0) trocknet, und dann einige Minuten in geschmolzenes Stearin oder Paraffin, und danach einen Augenblick in Wasser von 40^0 bis 65^0 taucht [9]). Besonders wenn dem Gyps eine sehr geringe Menge einer gelben Farbe beigemengt, oder der Gypsabguss ein wenig gelb gefärbt war, so erhält der Abguss die wärmere Färbung von Elfenbein. *Fg.*

Elfenbein, gebranntes, Elfenbeinschwarz, *Ebur ustum nigrum.* So nennt man wohl die Knochenkohle oder das Beinschwarz.

Elfenbein, vegetabilisches; Elfenbeinnuss, Taguanuss ist die weisse mit einer braunen Oberhaut überzogene Nuss von *Phytelephas macrocarpa* L., einem südamerikanischen Baume; welche Früchte wegen ihrer Härte zu Drechslerarbeiten verwendet werden, und dann dem Elfenbein ähnliches Ansehen haben. Die Früchte haben ein specif. Gewicht von 1,37; sie bestehen hauptsächlich aus Cellulose, und enthalten nach v. Baumhauer daneben einen Stoff von etwas verschiedener Zusammensetzung *). *Fg.*

Elfenbeingelb, *Jaune d'ivoire*, eine gelbe Porzellanfarbe von Robert in Sevres dargestellt, bestehend aus 19,2 Kieselsäure, 57,0 Bleioxyd, 3,1 Natron, 0,4 Kali, 7,1 Borsäure, 6,1 Eisenoxyd, 3,0 Zinkoxyd und 3,4 Antimonsäure. Salvétat [1]) stellte die Farbe dar aus 84 Thln. Fluss (aus 6 Thln. Minium, 1 Thl. wasserfreiem Borax und 2 Thln. Sand dargestellt), 4 Thln. kohlensaurem Zink, 8 Thln. Eisenoxydhydrat und 4 Thln. saurem Kaliantimoniat. *Fg.*

Elhuyarit (Elhujarit) ist wahrscheinlich ein bräunlich- bis honiggelber Allophan von Friesdorf bei Bonn mit specif. Gew. = 1,6, welcher nach Bunsen [2]) 21,05 Kieselsäure, 30,37 Thonerde, 40,23 Wasser, 2,74 Eisenoxyd, 2,39 kohlensaure Kalkerde, 2,06 kohlensaure Magnesia enthält. *Kt.*

Eliasit von Joachimsthal in Böhmen, plattenförmige Gangtrümmer bildend, amorph mit muscheligem bis unebenem Bruche, dunkel röthlichbraun, undurchsichtig bis hyazinthroth an den Kanten durchscheinend mit glasartigem Wachsglanze. Der Strich ist wachs- bis orangegelb, H. = 3,5 und specif. Gew. = 4,1 bis 4,2. In Salzsäure auflöslich; vor dem Löthrohre wie Gummit. Nach Ragsky's Analyse [3]) ein mannigfach verunreinigtes Uranoxydhydrat. Nahe verwandt ist der Pittinit von Johann-Georgenstadt in Sachsen, welcher pechschwarz, wachsglänzend und undurchsichtig ist, braunen Strich, H. = 4 und specif. Gew. = 5,16 hat. Nach Hermann's Analyse [4]) ist derselbe auch ein sehr unreines Uranoxydhydrat, welches in Salpetersäure löslich ist, Kieselgallerte abscheidend, wie jener auch 5 Proc. Kieselsäure enthaltend. *Kt.*

Elinsäure nennt Chevreul [5]) eine nach ihm eigenthümliche flüssige Fettsäure, welche im Hammelschweiss enthalten, und deren Barytsalz in Wasser und in Alkohol löslich ist.

Elixir nannten die Alchimisten verschiedene Mischungen, besonders solche, welche unedle in edle Metalle verwandeln sollten, grosses und kleines Elixir, Stein der Weisen (s. Bd. II, S. 519), theils solche, welche Wunderkräfte zur Erhaltung von Leben und Gesundheit besitzen sollten. Später wurden von den Pharmaceuten viele mit Wein oder Spiritus bereitete und mit Salzen, Extracten u. s. w. versetzte Auszüge von Pflanzenkörpern als „Elixir" bezeichnet, besonders solche, welche nicht klar sind, wie die gewöhnlichen Tincturen; doch wurden auch manche Tincturen und auch andere Mischungen (wie das *El. acidum Halleri*, eine Mischung aus Schwefelsäure und Alkohol) als „Elixir" bezeichnet. *Fg.*

---

*) Connell, Lond. u. Edinb. Phil. Mag. Fevr. 1844; Payen s. Löwig's Organ. Chem. 2. Aufl. 1845. *1*, S. 341; v. Baumhauer, Ann. Ch. Pharm. *47*, S. 356. — [1]) Ann. ch. phys. [3] *15*, p. 120. — [2]) Pogg. Ann. *31*, S. 58. — [3]) Pogg. Ann. *4* (Ergänz.) S. 348. — [4]) J. pr. Chem. *76*, S. 326. — [5]) Compt. rend. *62*, p. 1015; Dingl. pol. J. *181*, S. 480.

Elixivatio nannte man früher wohl das Auslaugen, besonders wenn es sich um Gewinnung der löslichen Theile handelt, und der Rückstand werthlos ist (s. Bd. I, S. 911).

Ellagen s. unter Ellagsäure, Zersetzung mit Zink.

Ellagengerbsäure nennt Löwe*) die in den Dividivischoten und den Myrobalanen enthaltene Gerbsäure, nach ihm $C_{14}H_{10}O_{10}$, welche als braune amorphe Masse erhalten wird; sie zeigt die gewöhnlichen Reactionen der Gerbsäuren, fällt Brechweinstein, Alkaloïde, Eiweiss und Leim, fällt Eisenacetat schwarz, Bleisalze gelb, der Niederschlag $= 2\,C_{14}H_{10}O_{10} \cdot 5\,PbO$. In zugeschmolzenen Glasröhren bei Gegenwart von möglichst wenig Luft im Kochsalzbad erhitzt bildet sich ein brauner Niederschlag von unreiner Ellagsäure.

Löwe hält es für möglich, dass das Product der Einwirkung von Silberoxyd und von Arsensäure auf Gallussäure auch Ellagengerbsäure sei. *Fg.*

Ellagit von der Insel Aland in Finnland, krystallinische Massen bildend, deutlich nach zwei Richtungen unter nahe 90° spaltbar, mit unebenem Bruche. Gelb, gelblichbraun bis gelblichroth, perlmutterglänzend auf den Spaltungsflächen, sonst matt undurchsichtig bis kantendurchscheinend. Vor dem Löthrohre zu weissem Email schmelzbar. A. E. Nordenskiöld**) fand 47,73 Kieselsäure, 25,20 Thonerde, 6,57 Eisenoxyd, 8,72 Kalkerde, 12,87 Wasser. *Kt.*

Ellagsäure, Bezoarsäure. Als Zersetzungsproduct der Gerbsäure, von Chevreul[1]) zuerst beobachtet, dann von Taylor[2]) und besonders von Wöhler und Merklein[3]) als Bestandtheil mancher Bezoare (s. Bd. II, S. 39) nachgewiesen, daher von Lipowitz[4]) Bezoarsäure genannt; von Fr. Göbel[5]) in Harnsteinen gefunden, und als harnige Säure bezeichnet; nach Ad. Göbel[6]) identisch mit Ellagsäure. Formel $= C_{14}H_6O_8$; nach Schiff[7]) ist das Hydrat $= C_{14}H_8O_9$.

Ellagsäure findet sich in geringer Menge in den Galläpfeln, in der Tormentillwurzel und in der Granatwurzelrinde, vielleicht auch im Castoreum[9]). Sie bildet sich bei Einwirkung von Luft auf Gerbsäure oder Gallussäure bei Gegenwart von Feuchtigkeit (und findet sich daher auch in der gebrauchten Gerberlohe[10]), bei Einwirkung von Phosphorchlorid, von Jod[11]) und Wasser oder von Arsensäure[9]) auf Gallussäure; bei Zersetzung von Gallussäureäthyläther[12]) mit kohlensaurem Natron, und beim Kochen der Granatwurzelgerbsäure[7]) mit verdünnter Schwefelsäure, sowie endlich durch Zersetzung von Ellagengerbsäure (s. d. A.).

Zur Darstellung der Ellagsäure aus Bezoaren werden diese fein gepulvert mit mässig verdünnter Kalilauge in einem ganz anzufüllenden Gefässe bei möglichst vollständigem Luftabschluss geschüttelt und digerirt; die klare Lösung wird möglichst rasch mit einem Strom von Kohlensäure gesättigt, und der Niederschlag von ellagsaurem Kali durch Lösen in heissem luftfreien heissen Wasser und Erkalten bei Abschluss der Luft umkrystallisirt. Das reine Salz wird dann in heissem Wasser gelöst in überschüssige Salzsäure gegossen, worauf die gefällte Ellagsäure rasch mit Wasser abgewaschen und getrocknet wird[3]).

Um Ellagsäure aus Galläpfeln darzustellen, lässt man diese mit Wasser befeuchtet bei mässiger Wärme an der Luft stehen, presst die Masse nach beendigter Gährung durch Leinwand, kocht den Rückstand mit Wasser und presst die heisse Masse zwischen Leinwand aus; die trübe Flüssigkeit wird sogleich heiss filtrirt, wobei unreine Ellagsäure zurückbleibt, welche dann durch Behandeln mit nicht zu viel Kalilauge bei vollständigem Abschluss der Luft gelöst, wie oben angegeben umkrystallisirt und durch Salzsäure zersetzt wird.

Beim Ausziehen von Galläpfeln mit Wasser und Weingeist haltendem Aether in einem Verdrängungsapparate enthält die untere Schicht auch Ellagsäure. Auch wenn Galläpfel zuerst mit Aether und dann mit Weingeist ausgezogen, und der letztere Auszug mit 1 Thl. Aether und 2 Thln. Wasser geschüttelt worden, scheidet sich Ellagsäure als Pulver ab[13]).

---

*) Zeitschr. anal. Chem. 1875, S. 44. — **) Beskrifn. Finl. Min. 1855, p. 155.

Ellagsäure: [1]) Ann. ch. phys. [2] *9*, p. 329; ferner Braconnot, Ebend. p. 187; Pelouze, Ebend. *54*, p. 367. — [2]) Lond. and Edinb. Phil. Mag. 1844, Mai. p. 354. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *55*, S. 129. — [4]) Simon's Beiträge zur physiol. u. pathol. Chem. *1*, S. 464. — [5]) Ann. Ch. Pharm. *79*, S. 83. — [6]) Ebend. *83*, S. 280. — [7]) Schiff, Ebend. *170*, S. 43. — [8]) Rembold, Ebend. *143*, S. 285; *145*, S. 5. — [9]) Wöhler, Ebend. *67*, S. 361. — [10]) Löwe, J. pr. Chem. *103*, S. 464. — [11]) Griessmayer, Ann. Ch. Pharm. *160*, S. 40. — [12]) Zwenger, Ebend. *159*, S. 27. — [13]) Guibourt, Rev. scient. *13*, p. 38; *14*, p. 17. — [14]) Büchner, Ann. Ch. Pharm. *53*, S. 186. — [15]) Rembold, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1494. — [16]) J. Löwe, Zeitschr. anal. Chem. 1875, S. 35. — [17]) Dt. chem. Ges. 1878, S. 846.

Beim Erhitzen von Ellagengerbsäure (s. d. A.) in luftfreien verschlossenen Röhren im Kochsalzbade bildet sich ein brauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Weingeist Ellagsäure als hellgelbes Pulver zurücklässt [16]).

Die krystallisirte Ellagsäure $= C_{14}H_8O_9 + 2H_2O$ ist ein blassgelbes leichtes Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend; sie ist geruchlos und geschmacklos, von 1,66 specif. Gewicht; sie ist selbst in kochendem Wasser kaum löslich; sie löst sich wenig in Weingeist, nicht in Aether; die bei 120° getrocknete Säure $= C_{14}H_8O_9$; sie nimmt an der Luft bald wieder Wasser auf; bei 200° bildet sich Anhydrid $C_{14}H_6O_8$, welches nicht mehr hygroskopisch ist. Stärker erhitzt verkohlt es, wobei aber ein kleiner Theil sich in schwefelgelben Krystallen verflüchtigt. Salpetersäure zersetzt die Ellagsäure, beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst die Säure sich, bei Zusatz von Wasser scheidet sie sich unverändert ab. Unterchlorige Säure verwandelt Ellagsäure in alkalischer Lösung in Glaucomelansäure [3]). Jod wirkt nicht auf Ellagsäure ein, Jodsäure zersetzt sie unter Abscheidung von Jod [3]). In alkalischer Lösung absorbirt Ellagsäure rasch den Sauerstoff der Luft, die Lösung färbt sich zuerst roth, später scheiden sich schwarze, im durchfallenden Licht dunkelblaue Krystalle von glaucomelansaurem Salz ab [3]). Zugleich bildet sich kohlensaures und oxalsaures Salz und andere nicht näher untersuchte Producte [3]), zuweilen Gallussäure [14]). Neutrale Eisenchloridlösung wird durch Ellagsäure unter Reduction zuerst grünlich, dann blauschwarz undurchsichtig wie Dinte. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Ellagsäure in Natronlauge bilden sich eine Reihe meistens nicht näher untersuchter Zersetzungsproducte. Durch Ausziehen derselben mit Aether werden besonders zwei Producte erhalten, ein in Wasser leicht löslicher Körper die Glaucohydroellagsäure, und ein darin besonders bei Zusatz von Salzsäure schwer löslicher Körper die Rufohydroellagsäure [15]).

Die Rufohydroellagsäure $C_{14}H_8O_6$ bildet farblose sternförmig vereinigte Nadeln, färbt sich rasch an der Luft, die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine zuerst grüne, bald weinroth und dann bräunlich werdende Färbung; bei 300° wird der Körper zersetzt; mit Acetylchlorid bildet er ein Acetylderivat.

Der in Wasser leicht lösliche Theil der in Aether gelösten Zersetzungsproducte wird an der Luft ausserordentlich leicht zersetzt, durch wiederholtes Ausziehen mit Aether bildet sich eine blassgelbe krystallinische Masse.

Durch nochmalige Behandlung der ätherischen Lösung mit Natriumamalgam wird Glaucohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ in grünlichgelben seideglänzenden Nadeln erhalten, die sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol lösen, die Lösung giebt mit Eisenchlorid zuerst eine blaue, später grün werdende Färbung [15]).

Beim Erhitzen von Ellagsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bilden sich neben anderen Producten hauptsächlich zwei Kohlenwasserstoffe, ein nicht näher untersuchter rother zu einem spröden Harz erstarrender bei 360° siedender Kohlenwasserstoff (94,7 Kohlenstoff auf 5,6 Wasserstoff enthaltend), und ein farbloser Kohlenwasserstoff das Ellagen $C_{14}H_{10}$, eine blätterig krystallinische Masse, welche sich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und in Eisessig löst, bei 88° schmilzt, im Wasserstoffstrom schon bei 60° anfängt zu sublimiren und bei 252° anfängt zu sieden, der Siedepunkt steigt aber bis 295°, während die Masse sich röthlich färbt *). Das Ellagen wird in Eisessig gelöst mit Chromsäure behandelt nur zum kleinsten Theil oxydirt, es bildet sich eine geringe Menge eines röthlichen Körpers, der in Natrondisulfit sich fast gar nicht löst [15]).

Bei Einwirkung von Acetylanhydrid auf bei 100° getrockneter Ellagsäure bei 150° bildet sich unter Sauerstoffaustritt und Abscheidung von Wasser ein Tetracetylderivat $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$ neben einer braunen Huminsubstanz. Das Acetylderivat ist ein gelbes Krystallpulver, welches selbst in der Wärme in Wasser, Alkohol oder Eisessig nur sehr wenig löslich ist [7]).

Die Ellagsäure ist eine schwache Säure; mit kohlensaurem Kali zusammengebracht bildet sie Bicarbonat und ellagsaures Salz; die neutralen Salze $= C_{14}H_6O_9 \cdot \overset{\text{I}}{M}_2$ oder $C_{14}H_4O_8 \cdot \overset{\text{I}}{M}_2$; sie verbinden sich leicht mit Basen zu basischen Salzen.

Ammoniumsalz bildet sich bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Ellagsäure, und beim Uebergiessen derselben mit wässerigem Ammoniak, oder beim Vermischen von gelöstem ellagsauren Kali mit Salmiak, wobei sich ein hell olivengrüner Niederschlag abscheidet.

*) Nach Barth u. Goldschmiedt [17]) ist der durch Reduction von Ellagsäure mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$, identisch mit Fluoren (s. d. A.) und sein Schmelzpunkt $= 113°$.

Ein saures Ammoniumsalz scheidet sich aus einer ammoniakalischen Lösung von Gallussäureäthyläther ab [12]).

Barytsalz $(C_{14}H_4O_8 . Ba)_2 + BaO$ ist ein tief citrongelbes Pulver, welches auch in heissem Wasser unlöslich ist, und sich an der Luft rasch grün färbt, zugleich aber Kohlensäure aufnimmt.

Bleisalz $(C_{14}H_4O_8 . Pb) . PbO$, durch Fällen der alkoholischen Lösung erhalten, ist ein gelber amorpher, nach dem Trocknen dunkel gelbgrüner Niederschlag.

Kalisalz. Beim Uebergiessen der Säure mit alkoholischer Kalihydratlösung bildet sich ein krystallinisches citrongelbes Pulver $(C_{14}H_4O_8 . K_2) + KOH$, es ist unlöslich in Alkohol, löst sich mit tiefgelber Farbe leicht in Wasser, und färbt sich an der Luft rasch durch Aufnahme von Sauerstoff schwarzgrün.

Wird die wässerige Lösung des basischen Salzes mit Kohlensäure behandelt, so scheidet sich neutrales Salz $C_{14}H_4O_8 . K_2$ als grünlichgraues oder gelbliches lockeres, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver ab. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; aus der gesättigten heissen Lösung scheidet es sich langsam in Flocken ab.

Ein saures Kalisalz bildet sich bei Einwirkung von gelöstem doppeltkohlensauren Kali auf Gallussäure-Aethyläther in gleicher Weise wie das analoge Natronsalz [12]).

Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz.

Natronsalz $C_{14}H_4O_8 . Na_2 + NaOH$ scheidet sich aus einer Lösung von Ellagsäure in Natronlauge als voluminöse citrongelbe krystallinische Masse ab, die sich in Wasser leicht löst und an der Luft durch Oxydation leicht färbt. Wird die Lösung des Salzes mit Kohlensäure behandelt, so scheidet sich ein hellgelbes krystallinisches Pulver ab, welches in Wasser wenig löslich ist.

Ein saures Natronsalz $C_{14}H_5O_8 . Na + H_2O$ bildet sich aus einer Lösung von Gallussäure-Aethyläther mit überschüssigem gelösten Natronbicarbonat versetzt beim Erhitzen und scheidet sich als citrongelber seideglänzender, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag ab. *Fg.*

Elodea. *El. canadensis*, die Wasserpest. Diese aus Nordamerika nach Europa eingeschleppte Hydrocharidee, welche durch ihre enorme Vermehrung den Flüssen und Canälen so gefährlich ist, gab Bisdom*) 18,6 Proc., Zschiesche**) 25 Proc. Asche, welche in 100 Thln. enthält:

	B.	Z.		B.	Z.
Kali	17,0	7,8	Phosphorsäure . .	8,4	20,3
Natron	5,5	17,6	Schwefelsäure . .	4,6	10,6
Kalk	31,5	22,9	Kieselsäure . . .	8,6	4,7
Magnesia	4,2	5,3	Kohlensäure . . .	6,1	3,7
Eisenoxyd . . .	9,6	5,1	Chlornatrium . .	4,8	1,9

Elsner's Grün ***). Eine arsenikfreie Kupferfarbe durch Fällen einer mit Leim geklärten Gelbholzabkochung mit Kupfervitriol unter Zusatz von etwas Zinnsalz und Natronlauge; der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Verhältniss zwischen Gelbholzlösung und Kupfersalz ist die Farbe mehr gelblichgrün oder bläulichgrün. *Fg.*

Elutriatio syn. Schlämmen.

Email, Schmelz ist ein Glasfluss, zuweilen durchsichtig, häufig undurchsichtig, entweder ungefärbt oder farbig. Der Glasfluss ist häufig ein Bleiglas: z. B. aus 5 Thln. Quarz, 4 Thln. Mennige, 1 Thl. Pottasche und 1 Thl. verwitterter Soda, unter Zusatz von 1 Thl. Arsenik und 3 Thln. Braunstein auf 1000 Thle. Mischung zur Entfärbung.

Um das Email undurchsichtig zu machen, wird Zinnoxyd, seltener Antimonoxyd zugesetzt. Zur Darstellung von Zinnoxyd-Bleiglas wird das Gemenge von metallischem Zinn und Blei (1 Thl. Zinn auf 1 bis 6 Thle. Blei) an der Luft erhitzt, wobei es sich leicht oxydirt; das Gemenge der Oxyde wird geschlämmt und nach dem Trocknen mit Quarz und Alkali zusammengeschmolzen; so soll das aus 4 Thln. Zinn und 10 Thln. Blei erhaltene Oxydgemenge mit 11 Thln. Quarz, 1 Thl. Pottasche und 1 Thl. trocknem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen

*) Bisdom, Chem. Centralbl. 1861, S. 175. — **) Zschiesche, J. pr. Chem. *91*, S. 334. — ***) Elsner's chem. techn. Mittheil. 1859-1860, S. 44; Dingl. pol. J. *160*, S. 238.

Email: [1]) Vergl. Karmarsch u. Heeren Wörterb. d. Gew. *1*, S. 719 (Prag 1854); Dingl. pol. J. *133*, S. 256; *147*, S. 237; *201*, S. 371; *203*, S. 499; Elsner's Mittheil. *7*, S. 16; Faisst, Dingl. pol. J. *136*, S. 74; *127*, S. 465; Paris, Dingl. pol. J. *113*, S. 391; *116*, S. 360; *138*, S. 416; *151*, S. 317.

werden. Um das Email leichter schmelzbar zu machen, setzt man dem bleihaltenden Glasfluss und besonders bleifreiem Email Borax oder Borsäure zu: z. B. 3 Thle. Bleikrystallglas, 1 Thl. Borax, 1/4 Natronsalpeter, 1 Thl. Antimonoxyd oder antimonsaures Kali. Oder 3 Thle. Quarzsand, 3 Thle. gebrannten Borax, 1 Thl. Kreide.

Mit „Emailliren" bezeichnet man in verschiedenen Gewerben gewisse Operationen; Emailliren von Glas nennt man das Ueberziehen von Glas mit einem undurchsichtigen Ueberzug, das sogenannte Mousselinglas; Emailliren von Thonwaaren ist das Ueberziehen derselben mit undurchsichtigem Glas, so bei der ordinären Fayence; das Emailliren von Schmucksachen ist das Anschmelzen von undurchsichtigem Email auf Metall, besonders auf Gold- oder Silberlegirungen; das Emailliren von Eisen besteht in einem Ueberziehen desselben mit einem undurchsichtigen, meistens Zinnsäure haltendem Bleiglas; Emailliren von Leder ist das Ueberziehen desselben mit einem weissen undurchsichtigen Lack.

Zum Färben von Email dienen die gleichen Metalloxyde, wie sie zum Färben von Glas benutzt werden (s. Glas, gefärbtes); auch das farbige Email wird leichter oder schwerer schmelzbar gemacht; Email dient zum Ueberziehen von Metallen, zum Emailliren derselben. Dazu wird die Mischung zum Email zuerst für sich geschmolzen, und das so erhaltene gefärbte oder ungefärbte Glas gemahlen und geschlämmt; das feine Emailpulver wird als Brei auf die zu emaillirende Metallfläche aufgetragen, und dann im Muffelofen bis zum Schmelzen erhitzt; damit es gut an der Metallfläche haftet, muss diese vollkommen metallisch sein, aber nicht zu glatt, sondern eher etwas rauh. Auf eine emaillirte Fläche kann ein zweites andersfarbiges Email aufgebrannt werden, z. B. die farbigen Ziffern auf dem weissen Email der Uhrzifferblätter, oder die farbigen Decorationen auf anders gefärbtem Grund bei Schmucksachen u. s. w.; das später aufzutragende Email muss dann leichter schmelzbar sein, als das zuerst aufgetragene, so dass dieses nicht wieder flüssig wird. Bei grösseren emaillirten Kunstgegenständen, wie sie schon die Alten kannten, und wie sie häufig von China und Japan kommen, und in neuerer Zeit auch in Europa (Elkington in Birmingham, Ravené in Berlin u. s. w.) dargestellt werden, findet man Zeichnungen von verschiedenfarbigem Email, Blumen, Vögel u. s. w., wo die verschieden farbigen Emails neben einander eingebrannt sind. Man unterscheidet hier das „Zellenemail" *Email cloisonné*, und das *Email champ-levé*. Bei dem ersten, welches höher geschätzt ist, wird Golddraht in der Form der Verzierungen gebogen auf die Metallfläche gelöthet, so dass gewissermaassen Zellen gebildet sind, in welche das Emailpulver hineingebracht, worauf das Metall bis zum Schmelzen des Emails erhitzt wird; der Draht bildet die Umrisse der einzelnen Gegenstände und hindert das Ineinanderfliessen des geschmolzenen Glases. Bei dem *Champ-levé*-Process werden die einzelnen Felder mit dem Grabstichel ausgestochen, die Vertiefungen mit dem gepulverten Email gefüllt, und dieses angeschmolzen.

Häufig werden grössere oder kleinere für technische Zwecke dienende Metallgefässe mit einem Emailüberzug versehen, sie werden emaillirt, um sie vor der Einwirkung von Säuren, vor Luft u. s. w. zu schützen. Man emaillirt wohl kupferne Gefässe, häufiger solche von Eisen, Gusseisen und von Eisenblech.

Zum Emailliren von kupfernen Kochgeschirren wird die aus 12 Thln. weissem Flussspath, 12 Thln. ungebranntem Gyps und 1 Thl. Borax erhaltene Schmelze fein gepulvert, geschlämmt, und als Brei mit dem Pinsel auf das Metall aufgetragen; nachdem der Ueberzug zuerst an der Luft, dann in gelinder Wärme getrocknet ist, wird das Gefäss im Muffelofen zum Schmelzen des Emails erhitzt.

Gefässe von Eisen müssen zuerst auf der Oberfläche sorgfältig gereinigt werden durch Reiben mit Sand und Beizen mit verdünnten Säuren. Auf diese Gefässe wird dann gewöhnlich zuerst eine meistens thonhaltende Masse, die Grundmasse aufgetragen, welche beim Erhitzen zusammensintert, und dann fest an der Metallfläche hängt, aber nicht vollkommen flüssig geworden ist, und daher keine glatte Fläche bildet; auf die eingebrannte Grundmasse wird dann eine zweite Masse, die Deckmasse oder Glasur aufgetragen, welche beim Erhitzen schmilzt, und an der Grundmasse anschmilzt und dadurch am Metall befestigt ist.

Es giebt zahlreiche Vorschriften für die Grundmasse und für die Deckmasse, welche meistens ein weisses undurchsichtiges Email darstellt, selten ein gefärbtes Email oder ein durchsichtiges Glas ist. Als Beispiel für die Zusammensetzung führen wir nur einzelne Vorschriften an: Zu der Grundmasse nimmt man 30 Thle. Quarzmehl, 16 1/2 Thle. Borax und 3 Thle. Bleiweiss; die geschmolzene und gepulverte Masse wird dann mit 3 Thln. Quarz unter Wasser zu einem feinen Schlamm gemahlen, dem man noch 8 Thle. geschlämmten Thon und 1/2 Thl. basisch kohlensaure Magnesia (*Magn. alba*) zusetzt.

Zu einer bleifreien Grundmasse nimmt man 30 Thle. Quarz, 30 Thle. Feldspath und 25 Thle. Borax; nach dem Schmelzen wird die Masse mit $10^3/_4$ Thln. Thon, 6 Thln. Feldspath und $1^3/_4$ Thl. Magnesia unter Zusatz von Wasser zu einem feinen Schlamm gemahlen.

Als Deckmasse dient eine Schmelze von $37^1/_2$ Thln. Quarz, 24 Thln. Borax, 25 Thln. Zinnoxyd, 15 Thln. Bleiweiss, $10^1/_4$ Thln. kohlensaurem Natron, 10 Thln. Salpeter und 5 Thln. basisch kohlensaurer Magnesia. Zu einer bleifreien Deckmasse 75 Thle. Quarz, 55 Thle. Borax, 60 Thle. Zinnoxyd, 30 Thle. kohlensaures Natron, 20 Thle. Salpeter und 10 Thle. Magnesia.

Ein Fabrikant Paris wendet ein durchsichtiges Glas an, welches er sogleich auf die gut gereinigten Gefässe von Eisen, besonders von Eisenblech aufträgt; 130 Thle. Krystallglas, $20^1/_2$ Thle. calcinirte Soda und 12 Thle. Borsäure werden geschmolzen, das Glas fein gepulvert auf die mit Gummiwasser bestrichenen Metallgefässe aufgesiebt, dann bei 120^0 bis 130^0 getrocknet und danach in einem Muffelofen zum Schmelzen erhitzt. Man kann auf die farblose Glasur noch eine zweite Schicht farbiger Glasur als Pulver auftragen, und durch nochmaliges Erhitzen anschmelzen. Diese glasirten eisernen Gefässe, *Fer controxydé* von Paris genannt, widerstehen gut dem Stoss; die Glasur springt nicht leicht ab, sie springt auch bei ziemlich starkem und raschem Temperaturwechsel nicht ab, wenn z. B. die bis nahe zum Glühen erhitzten Gefässe in heisses Wasser getaucht werden, und widersteht sehr gut der Einwirkung selbst von starken Säuren; dagegen löst sich beim Kochen von alkalischen Lösungen in solchen Gefässen etwas Kieselsäure und Borsäure.

Derartige Gefässe von Eisenblech, die jetzt an verschiedenen Orten in Frankreich, in Deutschland (am Rhein, in St. Georgen in Baden), besonders auch in Amerika fabricirt werden, sind für viele Zwecke vortrefflich zu verwenden, in den Haushaltungen, für chemische Operationen u. s. w. Sie verbinden die Festigkeit der eisernen Gefässe mit der Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Säuren und ähnlichen Einwirkungen. Hauptbedingung ist, dass die Glasur festhaftet und keine feinen Risse und Sprünge bekommt.

Man hat bei Anwendung von emaillirten Gefässen oft das Bedenken gehabt, dass bleihaltende Glasuren von sauren Speisen angegriffen und Blei in die Speisen kommen könnte. Bei derartigen Anwendungen kommt es nicht darauf an, ob das Email Blei enthält oder nicht, sondern ob schwache Säuren daraus Blei lösen oder nicht. Man hat daher diese Gefässe ähnlich wie glasirte Thonwaaren zu prüfen, indem man starken Essig (etwa 5 Proc. Essigsäure enthaltend) darin einige Zeit erhitzt, und dann untersucht, ob Blei gelöst ist oder nicht. *Fg.*

Email der Zähne s. unter Zähne.

Emailfarben *), Schmelzfarben sind farbige Gläser, welche zum Bemalen von Glas, Porzellan oder emaillirtem Metall dienen; die Gläser werden fein gemahlen mit Spicköl angerieben, wie andere Farben mittelst des Pinsels auf die Gegenstände aufgetragen, und durch Erhitzen im Muffelofen angeschmolzen. Nach der Zusammensetzung des Glases sind die Farben leichter oder weniger leicht schmelzbar. *Fg.*

Embolit von Chanarcillo, Copiapo und Quillota in Chile, tesseral, Hexaëder und Octaëder, meist combinirt bildend, hexaëdrisch spaltbar, gelb bis grün, diamantglänzend, in Wachsglanz geneigt, mehr oder weniger geschmeidig, mit H. = 2,0 und specif. Gew. = 5,7 bis 5,8. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar, in Säuren wenig angreifbar, in Ammoniak löslich. Er bildet als Chlorbromsilber eine Mittelspecies zwischen Kerargyrit und Bromit, wie die Analysen von Field [1]), Plattner [2]), Müller und Richter [3]), Domeyko [4]), Yorke [5]) zeigen. *Kt.*

Embrithit von Nertschinsk, derb und kugelige Aggregate bildend, mit klein- bis feinkörniger Absonderung, nach einer Richtung spaltbar, bleigrau, wenig metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, im Striche glänzend, hat Härte = 2,5

---

*) Gentele, Dingl. pol. J. *127*, S. 442; *135*, S. 205; *137*, S. 273; Salvétat, Leçons de céramique, Paris 1858; Dingl. pol. J. *112*, S. 45; *151*, S. 391; Bontemps, Ebend. *114*, S. 394; Brogniart, Traité des arts céram. Paris 1843; Deutsche Uebers. Berlin 1846; Ebelmann u. Salvétat, Recherch. sur la comp. etc. Paris 1856; Wächter, Ann. Ch. Pharm. *68*, S. 115; *70*, S. 57.

Embolit: [1]) Qu. J. chem. Soc. *10*, p. 239. — [2]) Pogg. Ann. *77*, S. 134; *78*, S. 417. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1859, S. 449. — [4]) Dessen Min. 1845, S. 203; 1860, S. 212. — [5]) Qu. J. chem. Soc. *4*, p. 149.

und specif. Gew. = 6,29 bis 6,32. Enthält nach A. Frenzel*) im Mittel 59,36 Blei, 0,88 Kupfer, 21,47 Antimon, 18,08 Schwefel und steht dem Plumbostib sehr nahe, von dem er sich aber durch wesentliche Eigenschaften unterscheidet, wie Structur, Spaltbarkeit, Farbe und Tenacität. *Kt.*

Emeraldin nannten Calvert, Lowe und Clift**) ein Anilingrün, welches sie durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf saures Anilinsalz erhielten.

Emeril syn. Smirgel.

Emerylith syn. Margarit.

Emetin. Organische Base, der brechenerregende Bestandtheil der Ipecacuanhawurzel von *Cephaëlis ipecacuanha, Viola ip., Psychotria emetica* und *Richardsonia scabra*, vielleicht auch in einigen Violarien, namentlich in *Viola emetica* enthalten. Formel nach Lefort und Fred. Wurtz[1]) = $C_{28}H_{40}N_2O_5$; nach Glenard[2]) $C_{30}H_{44}N_2O_4$ oder $C_{15}H_{22}NO_2$; nach einer früheren Angabe von Lefort[3]) $C_{30}H_{44}N_2O_8$. Reich[7]) hatte die Formel $C_{20}H_{33}N_2O_5$ aufgestellt. Diese grossen Differenzen in dem Sauerstoffgehalt sind nicht erklärt.

Das Emetin wurde zuerst unrein von Pelletier und Magendie[4]) (1817), später reiner von Pelletier u. Dumas[5]) erhalten, in letzter Zeit von Lefort[3]), von ihm und F. Wurtz[1]) und von Glenard[2]) untersucht. Nach Letzterem wird es am besten durch Ausziehen der gepulverten mit Kalk gemengten Ipecacuanhawurzel mit Aether erhalten; die Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit angesäuertem Wasser ausgezogen, und das Filtrat mit Ammoniak gefällt[2]).

Oder man schüttelt das alkoholische syrupdicke mit etwas wässeriger Kalilösung versetzte Extract mit Chloroform aus; die klare Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen dunkelbraunen Rückstand, der mit verdünnter Säure ausgezogen und dann mit Ammoniak (unter Vermeidung eines Ueberschusses) gefällt wird; das trockne Emetin wird mit Aether behandelt, um es von Harz zu befreien[3]).

Lefort u. F. Wurtz[1]) lösen das alkoholische Extract der Wurzel in gleichen Theilen heissen Wassers, und versetzen die erkaltete Lösung mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali oder Natron; der Niederschlag, unreines Emetinnitrat, wird mit kleinen Mengen kalten Wassers wiederholt ausgewaschen, der gereinigte Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst und mit dicker Kalkmilch versetzt, und das Gemenge auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; die trockne Masse wird mit Aether ausgezogen, und der beim Verdampfen der Aetherlösung bleibende Rückstand in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, und das Filtrat mit Ammoniak genau ausgefällt; der gelblichweisse amorphe Niederschlag wird bei niedriger Temperatur im Vacuum getrocknet. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das Emetin beim längeren Stehen in nadelförmigen harten Krystallen aus.

Merk[6]) stellt das Emetin aus dem wässerigen Extract der Ipecacuanhawurzel dar, indem er es mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Filtrat mit sehr verdünnter Lösung von Quecksilberchlorid fällt, den mit Wasser abgewaschenen Niederschlag in Alkohol löst und mit Schwefelbarium zersetzt; nach dem Verdünnen mit Wasser und Verdampfen des Alkohols wird das Filtrat mit Ammoniak gefällt.

Das reine Emetin ist ein weissliches Pulver, selten krystallinisch; es schmeckt bitter, löst sich in 1000 Thln. Wasser von 15°, ist in jedem Verhältniss in Alkohol oder Chloroform löslich, in Aether und fetten Oelen ist es nur wenig löslich; es schmilzt bei 70° (nach Pelletier bei 50°), bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Es ist optisch inactiv. An der Luft färbt es sich allmälig; es löst sich leicht in wässerigem Kali oder Natron, weniger in Ammoniak; diese Lösungen bräunen sich an der Luft rasch, Chlorgas und starke Salpetersäure zersetzen es; beim Kochen mit Salzsäure bildet sich kein Zucker. Es wird durch Bleiessig und durch molybdänsaures Ammoniak gefällt.

Emetin reagirt schwach basisch; es bildet mit Chlorwasserstoff, mit Schwefelsäure und Phosphorsäure leicht lösliche aber nicht krystallisirbare Salze.

Chlorwasserstoff-Emetin, nach Glenard = $C_{15}H_{22}NO_2 . HCl$, krystallisirt nach ihm in feinen Nadeln; nach Lefort ist es amorph = $C_{30}H_{44}NO_8 . HCl$;

*) J. pr. Chem. 1870, S. 360. — **) Dingl. pol. J. *159*, S. 449.

Emetin: [1]) Ann. ch. phys [5] *12*, p. 277. — [2]) Ann. ch. phys. [5] *8*, p. 233; Compt. rend. *81*, p. 100. — [3]) J. pharm. [4] *9*, p. 241; Zeitschr. Chem. 1869, S. 414. — [4]) Ann. ch. phys. [2] *4*, p. 172. — [5]) Ann. ch. phys. [2] *24*, p. 180. — [6]) N. Trommsd. J. *20* 1, S. 134. — [7]) Arch. Pharm. [2] *113*, S. 208. — [8]) Dragendorff, Chem. Werthbestimmung. Petersburg 1874, S. 36; Zinoffsky, Pharm. J. Trans. [3] *3*, p. 442.

dieses Salz bildet mit Quecksilberchlorid, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Cadmiumjodid weisse in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Doppelsalze; das Platindoppelsalz ist hellgelb, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Das Nitrat $C_{28}H_{40}N_2O_5 . 2\,NO_3H$ ist nach Lefort und F. Wurtz ein weisses krystallisirbares, in kaltem Wasser (in etwa 100 Thln. bei 15°) und Aether wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Salz.

Die Emetinsalze bilden mit Jodlösung einen braunen in Wasser schwer löslichen Niederschlag; mit Pikrinsäure bildet Emetin einen hellgelben Niederschlag; Gerbsäure fällt es weiss, dieser in Alkalien lösliche Niederschlag wirkt nicht brechenerregend und ist nicht giftig.

Die Ipecacuanhawurzel enthält etwa 1 Proc. Emetin [1]); nach Pelletier und Magendie [4]) ist diese Base hauptsächlich in der Rindensubstanz der Wurzel, viel weniger in der holzigen Muskelfaser enthalten; erstere gab bis zu 16 Proc. unreines Emetin, letztere nur etwa 1 Proc.

Die Quantität des Emetins lässt sich durch Fällung des Auszuges der Wurzel mit Kaliumquecksilberjodid bestimmen [8]); 1 mg Emetin in 200 ccm Wasser gelöst giebt mit dem genannten Reagens noch eine Trübung.

Emetin wirkt in kleineren Dosen brechenerregend, in grösseren Gaben tödtlich; 0,100 bis 0,130 g tödteten einen Hund. Gerbsäure soll als Antidot bei Vergiftungen mit Emetin oder Ipecacuanha wirken. In Frankreich war bisher unreines Emetin (*Emétine colorée, E. brune ou médicinale*), eine braune zerfliessliche, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, für arzneiliche Zwecke in Anwendung gekommen. *Fg.*

Emmonit, Emmonsit ist ein kalkhaltiger Strontianit aus Massachusetts, welcher nach Thomson*) 82,69 kohlensauren Strontian, 12,50 kohlensaure Kalkerde, 1,0 Eisenoxyd, 3,79 zeolithische Substanz enthält. *Kt.*

Emodin. Ein der Chrysophansäure (s. Bd. II, S. 698) verwandter Körper, neben dieser von Warren de la Rue und Müller [1]) zuerst in der Rhabarberwurzel gefunden, später von Liebermann [2]) als Trioxymethylanthrachinon erkannt, und als identisch mit der in der Faulbaumrinde (von *Rhamnus frangula*) gefundenen Frangulinsäure angenommen [3]). Früher ward Emodin $= C_{40}H_{30}O_{13}$ angenommen [1]), nach Liebermann $= C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4 . CH_3 . (OH)_3O_2$. Der mit Benzol dargestellte Auszug der Rhabarberwurzel giebt beim Eindampfen ein Gemenge von Chrysophansäure mit Emodin (s. Bd. II, S. 698); beim Behandeln mit wenig Benzol bleibt Emodin zurück, welches durch Umkrystallisiren aus Essigsäure und zuletzt aus Alkohol gereinigt wird [1]). Oder man kocht das Gemenge von Chrysophansäure und Emodin mit Sodalösung, die heiss filtrirte blutrothe Lösung von Emodin wird mit Säure übersättigt und der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt [5]).

Aus der Rinde von *Rhamnus frangula* wird das Emodin [3]) durch Auskochen mit sehr verdünnter Natronlauge und Fällen des Auszuges mit Salzsäure erhalten (s. Frangulinsäure).

Das Emodin bildet rothgelbe seideglänzende monokline Krystallnadeln, die sich leichter als Chrysophansäure in Alkohol, Eisessig und Amylalkohol, weniger leicht in Benzol lösen; es schmilzt bei 250° (257°) und sublimirt zum kleineren Theil unzersetzt in gelben Dämpfen. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit kirschrother Farbe; auch in wässerigem Ammoniak löst es sich aber langsam, wobei die Lösung sich roth färbt; es giebt mit Kalk und Baryt kirschrothe Verbindungen [4]). Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bildet sich je nach der Stärke und Dauer des Erhitzens Monacetylemodin $= C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$, bei 180° schmelzende goldgelbe Blättchen, oder die Triacetylverbindung $= C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$, hellgelbe Krystallnadeln, bei 190° schmelzbar [3]). Beide Acetylderivate geben beim Erhitzen mit Alkalien wieder Emodin.

Beim Erhitzen von Emodin mit Zinkstaub [2]) bildet sich Methylanthracen neben Anthracen. *Fg.*

Emplektit, orthorhombisch, dünne nadelförmige prismatische Krystalle, eingewachsen in Quarz, vertical gestreift, $\infty P = 102^0\,42'$, $P\overline{\infty} = 101^0\,38'$, $\infty P\overline{\infty}$ u. a. m. spaltbar vollkommen parallel den Quer-, deutlich parallel den Basisflächen,

---

*) Rec. of gen. Sci. *18*, p. 415.

Emodin: [1]) Chem. Soc. Qu. J. *10*, p. 298; J. pr. Chem. *73*, S. 445. — [2]) Dt. chem. Ges. 1875, S. 970. — [3]) Liebermann und Waldstein, Ebend. 1876, S. 1775. — [4]) Skraup, Wien. Acad. Ber. *70*, S. 235; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 899. — [5]) Rochleder, Dt. chem. Ges. 1869, S. 373.

zinnweiss, oft gelb angelaufen, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, hat H. = 2,0 und specif. Gew. = 5,137 bis 5,263. Vor dem Löthrohre schmelzbar, die Kohle mit Wismuthoxyd beschlagend, mit Soda Kupferkorn, in heisser Salpetersäure löslich, die Lösung dunkel grünlichblau. $Cu_2S \cdot Bi_2S_3$ [Schneider[1]), der von Tannenbaum bei Schwarzenberg in Sachsen; Th. Petersen[2]), der von Christophsan bei Freudenstadt in Württemberg; Domeyko[3]), der vom Cerro blanco bei Copiapo in Chile. *Kt.*

Empyreuma. Der eigenthümliche Geruch, welcher sich bei der trocknen Destillation organischer Körper, oder beim Erhitzen derselben bis zur Zersetzung bei mangelndem Luftzutritt zeigt, wird von Empyreuma herrührend bezeichnet, und empyreumatisch oder brenzlich genannt.

Emulsin, Emulsinsäure s. Fermente.

Emulsion, zum Theil Samenmilch, nennt man bestimmte wässerige Flüssigkeiten, in welchen Oel oder Harz mit Hülfe eines schleimigen Vehikels, Gummischleim, Eiweiss, Eigelb u. s. w., fein suspendirt ist, und die dadurch ein milchiges Ansehen haben. Solche Emulsionen werden häufig aus Oelen, Mandelöl u. a., und aus anderen in Wasser unlöslichen Substanzen, z. B. Wallrath, Campher, Balsamen u. s. w. bereitet, indem man die Substanzen zuerst fein reibt, und dann mit dem Gummischleim, Eigelb u. s. w. innig mengt, ehe allmälig das Wasser zugemischt wird. — Gummiharze wie Ammoniakgummi u. a. bilden fein zerrieben mit Wasser direct eine Emulsion. Oelhaltende Samen, Mandeln, Samen von Mohn, Hanf u. s. w. bilden fein zerquetscht und mit Wasser angerieben eine Emulsion. Für manche Zwecke kann man Oele und ähnliche Substanzen auch mittelst Seifenlösung zu einer Emulsion in Wasser vertheilen. *Fg.*

Emydin[4]). Ein von Valenciennes und Frémy in den Eiern der Schildkröten nachgewiesener Eiweisskörper, rundliche, theilweise abgeplattete Körner darstellend, die nicht selten krystallartige Einschlüsse enthalten. Diese letzteren sind bald lang gezogen sechseckig, bald quadratisch, rectangulär, rhombisch oder rhomboidisch, oder auch wohl unregelmässig eckig oder oval. Sie sind doppeltbrechend (Kadlhofer). Vom Ichthin (s. d. Art.) unterscheidet sich das Emydin dadurch, dass es sich in verdünnter Kalilauge löst, in Essigsäure aber, ohne sich zu lösen, aufquillt. In kochender Salzsäure löst es sich ohne violette Färbung. Enthält in 100 Thln.: Kohlenstoff 49,4, Wasserstoff 7,4, Stickstoff 15,6, Phosphor und Sauerstoff 27,6. *G.-B.*

Enallachrom s. unter Aesculin (Bd. I, S. 92).

Enargit, orthorhombisch, $\infty P = 97^0\ 53'$ mit den Quer- und Längsflächen, den Basisflächen, dem Längsdoma $P\breve{\infty} = 100^0\ 58'$ u. a. m. combinirt, meist derb, krystallinisch gross- bis kleinkörnig, auch stengelig oder blätterig, spaltbar vollkommen parallel ∞P, ziemlich deutlich parallel den Quer- und Längs-, undeutlich parallel den Basisflächen, eisenschwarz, lebhaft, aber nicht ganz vollkommen metallisch glänzend, undurchsichtig, spröde, hat schwarzen Strich, H. = 3,0 bis 3,5 und specif. Gewicht = 4,36 bis 4,47. $3\,Cu_2S \cdot As_2S_5$, zum Theil etwas Antimon enthaltend*). Vor dem Löthrohre auf Kohle leicht schmelzbar zur Kugel. *Kt.*

Enceladit syn. Warwickit.

Enchondrom nennt man in der pathologischen Anatomie isolirte Knorpelgeschwülste, die sich entweder in den Knochen, und zwar im Inneren oder an der Oberfläche derselben, oder in Weichtheilen, namentlich in drüsigen Organen entwickeln.

---

[1]) Pogg. Ann. *90*, S. 166. — [2]) N. J. f. Min. 1869, S. 847. — [3]) J. pr. Chem. *94*, S. 192. — [4]) Vgl. die Literatur unter „Ei".

*) Nach den Analysen des von Morococha im Tanlidistrict in Peru: Plattner, Pogg. Ann. *80*, S. 383; des aus Brewer's Grube, Chesterfield County, Süd-Carolina: Genth, Sill. Am. J. [2] *23*, p. 420; des von Milpillos in Mexiko: Lüthe u. Rammelsberg, Zeitschr. dt. geol. Ges. *18*, S. 241; des aus Colorado: Burton, Sill. Am. J. [2] *45*, p. 34; des von der Morning Star Grube in Californien: Root, Ebend. [2] *46*, p. 201; des aus Utah: E. Dana, Ebend. [3] *6*, p. 126; des aus der Sierra Famatina, Prov. Rioja in Argentinien: Siewert, Jahrb. f. Min. 1874, S. 537; des von Guayacana in Chile: Field, Sill. Am. J. [2] *27*, p. 52; des aus Grube Santa Anna in Neu-Granada: Taylor, Ebend. [2] *26*, p. 349; des aus Grube Hediondas, Coquimbo, Chile: F. v. Kobell, Münch. Acad. Anz. 1865, S. 161; des von Mancayon auf Luzon: G. Wagner, Jahrb. f. Min. 1875, S. 69; des von Parad in Ungarn: E. Bittsanszky, Lotos 1867, Febr.

In chemischer Hinsicht verhält sich das Enchondrom wie gewöhnlicher Knorpel vor der Ossification, d. h. es giebt beim Kochen in der Regel Chondrin. So erhielt J. Müller Chondrin durch Kochen von Enchondrom der Knochen und des Hodens, dagegen erhielt er durch Kochen von einem viel weicheren Enchondrom der Parotis nicht Chondrin, sondern Glutin. *G.-B.*

Endellionit syn. Bournonit.

Endivie, *Cichorium Endivia*. Die Pflanze enthält, nach Richardson [1]), 92,5 Wasser, 6,1 organische Substanz, 1,4 Asche; letztere besteht in 100 Thln. aus: 37,9 Kali, 12,1 Natron, 12,0 Kalk, 1,8 Magnesia, 6,4 phosphorsaurem Eisen, 5,2 Schwefelsäure und 24,6 Kieselsäure.

Endomorphismus nennt Fournet [2]) den Fall, wenn plutonische Gesteine bei Einwirkung auf geschichtete Gesteine verändert werden. Als Exomorphismus bezeichnet er die Erscheinung, wenn eine Umänderung der geschichteten Gesteine stattfindet.

Endophacin [3]) nennen Valenciennes und Fremy den inneren Theil des Krystallkörpers des Auges der Säugethiere, den äusseren Theil nennen sie Exophacin.

Endosmose s. unter Diffusion (Bd. II, S. 979).

Engelhardit syn. Zirkon.

Engelsüss ist *Polypodium vulgare*, dessen Wurzel früher officinell war, und einen süsslichen Geschmack zeigt.

Engelwurzel syn. Angelicawurzel (s. Bd. I, S. 565).

Englischblau. Unter diesem Namen kommt ein Bergblau, und auch wohl Berlinerblau mit etwas Indigo gemengt vor. Vergl. auch Fayenceblau.

Englischgelb syn. Cassler Gelb s. basisches Bleichlorid (Bd. II, S. 77).

Englischgrün. Unter diesem Namen kommt sowohl basisch kohlensaures Kupferoxyd, wie auch Schweinfurter Grün vor, und auch ein Gemenge von blauem Ultramarin mit Chromgelb.

Englischpflaster, Leimtaffent, *Court plastre.* Dieses bekannte Mittel zum Bedecken von Schnittwunden ist weisser, schwarzer oder farbiger Taffent, auf einer Seite mit einer Schicht Leim, gewöhnlich Hausenblase überzogen. Man spannt Taffent in einem Rahmen glatt auf, und trägt eine dünne warme Hausenblasenlösung (1 Thl. Hausenblase in 12 Thln. Branntwein von 30 bis 32 Proc.) mittelst eines Pinsels gleichmässig auf; nachdem die erste Schicht getrocknet ist, wird eine zweite aufgetragen und so fort, bis der Taffent mit einer glänzenden Schicht überzogen ist, und angefeuchtet fest auf der Haut anklebt. Gewöhnlich setzt man der Hausenblasenlösung für den letzten Anstrich etwas Benzoëharz, Perubalsam, ätherisches Oel u. dgl. zu; ein stärkerer Zusatz solcher Körper ist unzweckmässig, weil das Pflaster dann bei Wunden leicht zu reizend wirkt. Man pinselt daher zweckmässig auch nur die Rückseite des Zeuges mit Benzoëtinctur oder Perubalsamlösung an. *Fg.*

Englischroth, Engelroth. Unter diesem Namen kommt mehr oder weniger reines Eisenoxyd vor, welches als Polirmittel und Schleifmittel für Metalle, Gold, Silber, Stahl, Glas u. s. w. benutzt wird. Häufig wird gebrannter Ocker verwendet, oder der Rückstand von der Destillation der Schwefelsäure aus Eisenvitriol, *Caput mortuum* oder *Colcothar vitrioli*; besonders rein ist das aus Eisenoxyduloxalat erhaltene Oxyd (s. Bd. II, S. 1118).

Englischsalz. *Sal anglicum* syn. krystallisirtes Magnesiasulfat.

Enhydri werden Wasser einschliessende Chalcedone genannt.

Enneacetylen syn. Reten.

Enosmose s. Endosmose unter Diffusion.

Ens Martis nannten die Alchimisten den sublimirten Eisensalmiak (s. Bd. II, S. 1109); **Ens Veneris** ein unreines Ammonium-Kupferchlorid.

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. *67*, S. 377. — [2]) Bull. de la soc. géolog. de France [2] *4*, p. 220. — [3]) Compt. rend. *44*, p. 1129; Chem. Centralbl. 1857, S. 467.

Enstatit, orthorhombisch, die prismatischen Krystalle $\infty P = 91^0\ 44'$ mit Quer-, Längs- und Basisflächen (sehr grosse von Kjörrestad zwischen Krageroë und Langesund im norwegischen Kirchspiel Bamle) eingewachsen; auch derbe krystallinische Massen bildend. Spaltbar deutlich prismatisch undeutlich parallel den Quer- und Längsflächen. Farblos, graulichweiss, gelblich, grünlichweiss bis blassgrün, auch bräunlich bis braun, perlmutterglänzend auf den deutlichen Spaltungsflächen, halb durchsichtig bis kantendurchscheinend; H. = 5,5; specif. Gew. = 3,1 bis 3,3. $MgO . SiO_2$ mit stellvertretendem Eisenoxydul *). Hierzu gehören auch viele der sogenannten Bronzite, deren Eisenoxydulgehalt allmälig zunimmt und bis zum isomorphen Hypersthen führt. Bemerkenswerth ist das Vorkommen des Enstatit in vielen Meteorsteinen. Vor dem Löthrohre unschmelzbar bis sehr schwer schmelzbar, in Säuren unlöslich. Durch beginnende chemische Umänderung unter Aufnahme von Wasser und Bildung von Eisenoxydhydrat werden besonders die Bronzit genannten Vorkommnisse bedingt, denen sich der Diaklasit anreiht, sowie der Bastit als Pseudomorphose. *Kt.*

Entbinden syn. Entwickeln (s. d. Art).

Entbindungsmoment s. *Status nascendi* (s. d. Art.).

Ente, *Anas. Boschas* L. Das Fett dieser Thiere ist gelblich, von eigenthümlichem Geruch, ist bei 12^0 weich und schmilzt bei 25^0, giebt bei einer niederen Temperatur ausgepresst 28 Proc. festes bei 52^0 schmelzendes Fett und 72 Proc. Oel (Braconnot[1]).

Das Blut der Ente gab 1,05 Asche, der feuchte Blutkuchen hielt 1,3, das Serum 1,0 Asche (Enderlin[2]).

Entfärben. Das Entfernen von Farbstoffen durch Zerstören derselben ist das „Bleichen" (s. d. Art.); zur Entfärbung durch Absorption der Farbstoffe dient besonders Kohle (s. d. Art.), Knochenkohle, Blutkohle und Holzkohle; die Ausscheidung von Farbstoffen aus Farbbrühen zur Gewinnung der Farbstoffe wird in den Artikeln Färberei und Lackfarben besprochen.

Entfuseln s. unter Fuselöl und Spiritus.

Entglasen s. unter Glas.

Entomaderm nannte Lassaigne[3]) das Chitin (s. d. Art. Bd. II, S. 578).

Entsäuern, richtiger Entsauerstoffung, nicht mehr gebräuchlicher Ausdruck für Desoxydation. Jetzt würde man als Entsäuerung eher das Aufheben einer sauren Reaction durch Neutralisiren verstehen.

Entschälen der Seide s. unter Seide.

Entwickeln oder Entbinden nennt man die Abscheidung von gasförmigen Körpern aus festen oder flüssigen Substanzen, so z. B. das Entwickeln von Kohlensäuregas aus Marmor bei Zusatz verdünnter Säure; die dabei in Anwendung kommenden Apparate, Entwickelungs- oder Entbindungsapparate, sind sehr verschieden je nach den dabei zu erreichenden Zwecken; daher dieselben in den einzelnen Artikeln speciell angegeben werden.

Enysit von St. Agnes in Cornwall, stalaktitisch, blaulichgrün mit H. = 2,0 bis 2,5 und specif. Gewicht = 1,59; giebt im Kolben viel Wasser und ist vor dem Löthrohre unschmelzbar. J. H. Collins[4]) fand 8,12 Schwefelsäure, 3,40 Kieselsäure, 29,85 Thonerde, 16,91 Kupferoxyd, 39,42 Wasser, 1,35 Kalkerde, 1,05 Kohlensäure, woraus nach Abzug von beigemengtem Kalkcarbonat sich nur auf ein Gemenge schliessen lässt. *Kt.*

Enzian s. Gentiana. **Enzianbitter** s. Gentianin und Gentisin.

---

*) Des vom Berge Zdjar in Mähren: C. v. Hauer, Wien. Acad. Ber. *16*, S. 165; des von Leiperville in Pennsylvanien: Pisani, Descloizeaux Manuel *1*, p. 537; des vom Mont Brésouars in den Vogesen: Damour, Ebend. *1*, p. 45; des vom Stempel bei Marburg in Hessen: Köhler, Pogg. Ann. *13*, S. 101; des aus dem Ultenthal in Tyrol: Köhler, Ebend., Regnault, Ann. min. [3] *13*, p. 147; des von Kraubat in Steiermark: Regnault, Ebend., Höfer, Geol. Reichsanst. *16*, S. 443; des aus dem Sherzolith vom See Sherz in den Pyrenäen: Damour, Bull. soc. geol. 1862, p. 413 und F. Sandberger, Jahrb. f. Min. 1866, S. 388; von Kjörrestad in Norwegen: C. Brögger und G. vom Rath, Ebend. 1877, S. 199 u. a. m.

[1]) Ann. chim. *93*, p. 252. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *67*, S. 338. — [3]) Compt. rend. *16*, p. 1087; J. pr. Chem. *29*, S. 323. — [4]) N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 868.

Eoïdin s. unter Chrysoïdin (Bd. II, S. 697).

Eosin syn. Tetrabromfluoresceïn s. unter Fluorescin.

Eosit, quadratisch, kleine Krystalle $P \cdot 0P$ mit der Combinationskante = 117° 10′ am Leadhills in Schottland, morgenroth, Strich bräunlichorangegelb, H. = 3,0 bis 4,0. Zeigt [1]) Reaction auf Molybdän, Vanadin und Blei. Findet sich in Begleitung von Cerussit und Pyromorphit. *Kt.*

Epacris [2]). Die Blätter einer von der Novara-Expedition herrührenden Epacris-Art enthalten neben Fett einen dem Bienenwachs ähnlichen aber flüchtigen Körper $C_{20}H_{32}O_2$, der mit dem Urson aus *Arctostaphylos Uva ursi* identisch erscheint (s. Urson), und einen Gerbstoff, der mit Salzsäure behandelt ein schön rothes Product giebt. *Fg.*

Ephedra [3]), *Eph. equisetina* B., von den Kirgisen als Antisyphiliticum benutzt, enthält ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen Gerbstoff und eine stickstofffreie in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Substanz. Die bei 100° getrocknete Pflanze giebt 7,7 Proc. Asche, in 100 Thln. enthaltend: 4,0 Kali, 0,4 Natron, 41,3 Kalk, 4,1 Magnesia, 2,4 Thonerde und Eisenoxyd, 2,2 Schwefelsäure, 3,1 Phosphorsäure, 14,5 Kieselsäure, 27,3 Kohlensäure und 0,7 Chlornatrium. *Fg.*

Ephesit von Gumuch-Dagh in der Nähe des alten Ephesus in Kleinasien mit Smirgel auf Magnetit vorkommend, blätterig, nicht schwierig in der Hauptrichtung der Lamellen spaltbar, weiss, perlmutterartig glänzend, ritzt leicht das Glas und hat specif. Gewicht 3,15 bis 3,20. Das dem Disthen im Aussehen ähnliche Mineral schmilzt nicht vor dem Löthrohre, ist [4]) Natronthonerde-Silicat mit wenig Wasser und Kalk, und scheint ein in Glimmer sich umwandelnder Disthen zu sein. *Kt.*

Epheu. Der Samen von *Hedera helix* L. ward früher als Brech- und Purgirmittel gebraucht; nach Chevallier [1]) und Vandamme enthält derselbe einen basischen Körper, den sie Hederin nannten; Landerer [2]) erhielt durch Ausziehen mit wässeriger Säure und Fällen mit Alkali einen Bitterstoff; Posselt [3]) fand im Samen einen dem Emulsin ähnlichen Proteïnkörper, Fett, zwei eigenthümliche Säuren (davon eine krystallisirbar die Hederinsäure, die zweite unkrystallisirbar ist in Wasser löslich, und bildet mit den Alkalien gelbe Salze), Zucker, Pectin und Aschenbestandtheile; durch Ausziehen des Samens mit Aether wird ein dunkelgrünes Oel erhalten; es ist verseifbar und giebt eine bei 30° schmelzende Fettsäure.

Der mit Aether entfettete Samen giebt mit Alkohol ausgezogen Hederinsäure $C_{15}H_{26}O_4$, eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich; beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlend.

Aus dem mit Aether und Alkohol erschöpften Samen zieht Wasser oder Essigsäure die Epheugerbsäure oder Hederagerbsäure aus, die mit Alkalien lösliche, mit Baryt- und Bleisalz unlösliche gelbe Niederschläge giebt; sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün, reducirt Quecksilberoxydul- und Silbersalze; fällt Leimlösung nicht.

Davies [5]) hat aus dem Epheusamen einen weissen amorphen Körper dargestellt, der in Wasser, Chloroform und Benzol wenig löslich, auch in Aether schwer löslich und in heissem Alkohol leichter löslich ist, die Lösung reagirt nicht sauer. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird er schön violett, welche Färbung mehrere Tage bleibt. Der amorphe Körper löst sich in concentrirtem Ammoniak; beim Verdünnen mit etwas Wasser gelatinisirt die Lösung.

Die Epheublätter enthalten nach Hartsen [6]) einen durch Alkohol ausziehbaren Stoff, der beim Verdampfen des Alkohols auf Zusatz von Wasser sich abscheidet; er bildet gereinigt ein leichtes aus mikroskopischen Schüppchen bestehendes Pulver, das schwer in kaltem Wasser und Benzol, leicht in kochendem Weingeist löslich ist. Die wässerige Lösung schäumt sehr stark. Die Lösung in Kalilauge wird durch Kochsalz gefällt. Der Körper enthält in 100 Thln. 63,5 Kohlenstoff auf 10,4 Wasserstoff; beim Erwärmen mit Wasser wird Zucker (etwa 15 Proc.) ausgezogen; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird dieser in grösserer

---

[1]) A. Schrauf, Wien. Acad. Ber. *63*, Febr. — [2]) Tonner, Wien. Acad. Ber. *44*, S. 493; *53*, S. 519; J. pr. Chem. *84*, S. 441; *98*, S. 208. — [3]) Pollak, Jahresber. d. Chem. 1863, S. 615. — [4]) L. Smith's Analysen: Ann. min. *18*, p. 294; Sill. Am. J. [2] *48*, p. 254.

Epheu: [1]) J. chim. méd. 1840 (Oct.). — [2]) Rep. Pharm. *106*, S. 340. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 62. — [4]) Pelletier, Bull. pharm. *4*, p. 504; Sommer, Arch. Pharm. *98*, S. 11. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] *7*, p. 275. — [6]) Arch. Pharm. [3] *6*, S. 299 (1875).

Menge erhalten (33 bis 38 Proc.); der neben dem Zucker erhaltene Körper ist schön krystallinisch; er enthält 68,8 Kohlenstoff auf 11,9 Wasserstoff (König [6]).

An Epheustämmen findet sich zuweilen ein rothbraunes oder grünliches Harz, welches sich etwas in Wasser, grösstentheils in Weingeist löst, und bei der Destillation mit Wasser ätherisches Oel giebt [4]). Es giebt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon. *Fg.*

Epibromhydrin s. Bromwasserstoff-Glycidäther unter Glycerin.

Epiboulangerit von Altenberg in Schlesien, nadelförmige, orthorhombische, in der Länge gestreifte Krystalle bis zu filzartigen Geweben wie der Heteromorphit verwachsen, dunkel bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat specif. Gewicht = 6,3. Nach M. Websky *) annähernd $3(3PbS . Sb_2S_5) + 3PbS . Sb_2S_3$. *Kt.*

Epichlorit von Neustadt bei Harzburg am Harz, krystallinisch-stengelig bis nadelförmig abgesondert, dunkel lauchgrün, wachsglänzend, kantendurchscheinend, mit H. = 2,0 bis 2,5 und specif. Gew. = 2,76. Vor dem Löthrohre sehr schwer schmelzbar, in Salzsäure unvollständig löslich. C. Rammelsberg **) fand 40,88 Kieselsäure, 10,96 Thonerde, 8,72 Eisenoxyd, 8,96 Eisenoxydul, 20,00 Magnesia, 0,68 Kalkerde, 10,18 Wasser. Th. Liebe ***) vereinigte damit ein grünlichschwarzes, dichtes bis undeutlich stengeliges Mineral aus dem Diabas im Voigtlande und Frankenwalde, welches 41,52 Kieselsäure, 8,60 Thonerde, 19,26 Eisenoxydul, 19,78 Magnesia, 10,05 Wasser enthält. *Kt.*

Epidermis s. Haut.

Epidermose nennt Bouchardat [1]) den von verdünnter Salzsäure nicht gelösten Theil von Thierfibrin, das Proteïnbioxyd von Mulder [2]) (s. unter Eiweisskörper Bd. II, S. 1165).

Epidesmin syn. Epistilbit.

Epidot, klinorhombisch, die Krystalle fast immer in der Richtung der Queraxe ausgedehnt, oft sehr flächenreich und meist so aufgewachsen, dass die Queraxe aufrecht steht und die an dem einen Ende derselben liegenden Flächen als Endflächen der prismatischen Krystalle sichtbar sind. In der Queraxenzone sind besonders drei Flächenpaare meist vorherrschend, von denen zwei als vorderes und hinteres Querhemidoma $P\bar{\infty}$ aufgefasst unter $128^0\,19'$ geneigt sind und deren scharfe Combinationskanten durch die Querflächen abgestumpft sind. Diese bilden mit dem vorderen Querhemidoma einen Winkel = $116^0\,17'$ und mit dem hinteren einen Winkel = $115^0\,24'$. Dazu kommen oft die Basisflächen, welche gegen die Querfläche unter $90^0\,33'$ geneigt sind und verschiedene andere Querhemidomen. Begrenzt werden diese prismatischen Krystalle besonders durch die vordere und hintere Hemipyramide P, P' und die Längsflächen, wozu noch andere Hemipyramiden, Längsdomen und Prismenflächen treten. Häufig bilden sie Contactzwillinge nach dem hinteren Querhemidoma, zum Theil mit vielfacher Wiederholung und sind parallel diesem Querhemidoma, sowie parallel den Querflächen deutlich bis vollkommen spaltbar, daher die Spaltungsflächen sich unter $115^0\,24'$ schneiden. Ausser deutlich krystallisirt findet er sich stengelig bis nadelförmig, derb mit stengeliger bis körniger Absonderung, feinkörnig bis scheinbar dicht. Der Bruch ist uneben, muschelig bis splitterig. Der Epidot ist vorherrschend grün, gelblich-, bräunlich-, graulichgrün bis gelb, braun, grau, schwarz, selten roth, glasglänzend, auf Spaltungsflächen in Diamant-, auf Bruchflächen in Wachsglanz geneigt, durchsichtig bis undurchsichtig; der Strich ist weiss, graulich oder grünlich. H. = 6,0 bis 7,0; specif. Gewicht = 3,2 bis 3,5. Aus zahlreichen Analysen [3]) folgt, dass der Epidot wesentlich $4\,CaO$, $3\,Al_2O_3$, $6\,SiO_2$ und $1\,H_2O$ enthält und ein Theil der Thonerde bis etwa ein Drittel derselben durch Eisenoxyd vertreten ist (daher Eisenepidot gegenüber dem Piemontit als Manganepidot und dem Zoisit als Kalkedipot genannt). Vor dem Löthrohre etwas an den Kanten schmelzbar, anschwellend zu staudenförmigen Massen mit knolligen Ansätzen, blumenkohlartig; nicht zusammenschmelzend, meist schwarz werdend. Von Säuren wird er nicht angegriffen, stark geglüht aber ist er in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. *Kt.*

Epidot, schwarzer syn. Bucklandit.

Epigenie s. Pseudomorphosen.

---

*) Zeitschr. Dt. geolog. Ges. 1869, S. 747. — **) Pogg. Ann. *77*, S. 237. — ***) N. J. f. Min. 1870, S. 17. — [1]) Compt. rend. *14*, p. 962. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *47*, S. 320. — [3]) S. Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. S. 593.

Epigenit von Wittichen in Baden, kurz prismatische orthorhombische Krystalle, $\infty P = 110^0\ 50'$ mit einem Quer- und Längsdoma, ähnlich dem Misspickel, auf Baryt aufgewachsen, stahlgrau, metallisch glänzend, undurchsichtig; schwarz, später blau anlaufend, hat H. = 3,5. Im Kolben sublimirt Schwefel, dann Schwefelarsen. Vor dem Löthrohre zu magnetischer Schlacke schmelzbar, die Kupferkörner enthält. In Salpetersäure leicht auflöslich. Th. Petersen[1]) fand 31,57 Schwefel, 12,09 Arsen, 2,12 Wismuth, 13,43 Eisen, 40,32 Kupfer nebst Spuren von Silber und Zink. *Kt.*

Epiglaubit. Ein im Sombrero-Guano vorkommendes krystallinisches Phosphat, welches nach Shepard[2]) Kalkerde, vielleicht Magnesia und Natron und viel Wasser enthält. Es ist glasglänzend, halbdurchsichtig und hat die H. = 2,5. Schmilzt vor dem Löthrohre zu farblosem halbdurchsichtigen Glase, die Flamme grün färbend, ist in Wasser unlöslich, löslich in Salzsäure. *Kt.*

Epihydrincarbonsäure[3]), Zersetzungsproduct von Epicyanhydrin s. unter Glyceride.

Epiphanit. Ein grünes, chloritähnliches Mineral aus dem Glimmerschiefer von Tväran in Wermland, welches nach Igelström[4]) 37,11 Kieselsäure, 21,13 Thonerde, 20,0 Eisenoxydul, 14,03 Magnesia und 7,83 Wasser enthält. *Kt.*

Epiphosphorit. Von unbekanntem Fundorte, mit Granat und Graphit in einem krystallinischen Gesteine, nierenförmig, schalig, körnig bis faserig abgesondert, seladongrün, glasglänzend, mit H. = 4,5 bis 5,0 und specif. Gew. = 3,125. Schmilzt nach Richter[5]) vor dem Löthrohre schwierig und zeigt Reactionen auf Phosphorsäure, Kalkerde, Eisen, Thonerde und wenig Kieselsäure. *Kt.*

Episomorph nennt v. Hauer[6]) solche Krystalle, welche aus über einander liegenden Schichten isomorpher Substanzen bestehen.

Epistilbit, orthorhombisch, $\infty P = 135^0\ 10'$ mit $P\overline{\infty} = 109^0\ 46'$, $P\breve{\infty} = 147^0\ 40'$, den Längsflächen und einer Pyramide, gewöhnlich Zwillinge nach ∞P bildend; ausser krystallisirt auch krystallinisch-blätterig. Vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen. Farblos, weiss, blaulichweiss, durch Eisenoxyd röthlich, glasglänzend, auf den Längs- und Spaltungsflächen perlmutterartig, durchsichtig bis kantendurchscheinend, hat H. = 4,5 und specif. Gewicht = 2,24 bis 2,36. Vor dem Löthrohre mit Anschwellen zu blasigem Email schmelzbar, in concentrirter Salzsäure ohne Gallertbildung auflöslich. Nach den Analysen[7]) des von Berufjord auf Island und[8]) des von Margaretville in Neuschottland wie Stilbit $1\,CaO,\ 1\,Al_2O_3,\ 6\,SiO_2$ und $5\,H_2O$ ergebend, doch immer etwas Natron, auch Kali enthaltend. *Kt.*

Eprouvetten (von *éprouver*, probiren) sind Glasröhren oder kleine Glasglocken zum Auffangen, besonders zum Messen von Gasen oder von tropfbaren Flüssigkeiten.

Epsomit, Epsomsalz, Bittersalz $MgSO_4 + 7H_2O$, dessen nicht mineralische Krystalle orthorhombische sind, vorherrschend ein Prisma $\infty P = 90^0\ 38'$ mit vierflächiger Zuspitzung durch eine stumpfe Pyramide bilden, welche mit dem Prisma die Combinationskante $= 129^0\ 3'$ und sphenoidisch eine Endkante $= 101^0\ 54'$ bildet. C. Rammelsberg[9]) stellte die Hemiedrie in Abrede. Als Mineral bildet er körnige, faserige bis erdige Aggregate, Efflorescenzen auf Gesteinen und auf der Bodendecke. Er ist vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, hat muscheligen Bruch, ist farblos, weiss, grau, durch Beimengungen etwas gefärbt, glas- bis seidenglänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat H. = 2,0 bis 2,5 und specif. Gewicht = 1,7 bis 1,8. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmelzbar verliert er Wasser und Schwefelsäure, leuchtet. *Kt.*

Equinsäure, *Acide equinique.* Nach Duval[10]) enthält Stutenmilch eine eigenthümliche Säure, die in der frischen Milch an eine flüchtige Base (nicht Ammoniak) gebunden ist. Die Säure krystallisirt in zu Gruppen vereinigten kleinen Nadeln; sie unterscheidet sich durch ihre Reaction gegen Eisenchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat von der Hippursäure. *Fg.*

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1869, S. 205. — [2]) Sill. Am. J. [2] *22*, p. 96. — [3]) Hartenstein, J. pr. Chem. [2] *7*, S. 298. — [4]) J. pr. Chem. *104*, S. 463. — [5]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. *25*, S. 194. — [6]) Wien. Acad. Ber. *29*, S. 611. — [7]) G. Rose, Pogg. Ann. *6*, S. 183; Limpricht, Waltershausen vulcan. Gest. S. 248; Waltershausen, Ebend.; Kurlbaum, Sill. Am. J. [2] *23*, p. 241. — [8]) How, Ebend. *26*, p. 33. — [9]) Pogg. Ann. *91*, S. 325. — [10]) Compt. rend. *82*, p. 419; Dt. chem. Ges. 1876, S. 442.

Equisetsäure syn. Aconitsäure (s. Bd. I, S. 54).

Equisetum, Schachtelhalm, Kannenkraut. Die Equiseten, zu den Cryptogamen gehörend, sind meistens ausgezeichnet durch den Aschengehalt, und besonders durch den Gehalt derselben an Kieselsäure, welche wenigstens zum Theil an der Aussenfläche des Stengels abgesondert und erhärtet ist, wodurch hier zahlreiche kleine Concretionen entstanden sind. Dadurch erhalten diese Stengel, besonders die von *Eq. hyemale*, eine gewisse Rauhheit und Härte, und die Eigenschaft, nicht zu harte Körper durch Abreiben zu glätten, weshalb sie zum Poliren und Schleifen von Holz, Elfenbein u. a. m., und zum Reinigen von Metallen dienen.

Die organischen Bestandtheile der Equiseten sind kaum näher untersucht, sie enthalten Aconitsäure (Equisetsäure), nach Baup[1]) noch eine nicht krystallisirbare der Milchsäure ähnliche Säure, und einen gelben aus Alkohol krystallisirbaren Farbstoff, das Flavequisetin, welcher Baumwolle schön gelb färbt.

Die beim Einäschern der Pflanze zurückbleibende Asche zeigt oft noch die Zellenstructur. Bei *Eq. arvense* fand Willigk in 100 Thln. frischer Pflanze 17,5 organische Substanz, 4,1 Asche und 78,4 Wasser.

Eq. fluviatile enthält in 100 Thln. 14,3 organische Substanz, 4,4 Asche und 81,3 Wasser (Braconnot). In 100 Thln. trocknem *Eq. hyemale* sind 11,8 bis 13,7 Asche gefunden; von 100 Thln. *Eq. limosum* = 15,5 Asche; von *Eq. palustre* = 14 Asche; von *Eq. Telmateja* = 28,6 Asche, von dem etwa $\frac{1}{6}$ in Wasser, $\frac{1}{6}$ in Salpetersäure löslich und $\frac{2}{3}$ in beiden unlöslich (Witting).

Nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Asche (1) von *Equisetum arvense*[3]); (2) den in Salzsäure unlöslichen Theil solcher Asche[4]); (3) die Asche derselben Pflanze[5]), davon sind 0,4 in Wasser und 0,2 nur in Salpetersäure löslich, 0,4 sind unlöslich; (4) die Asche von *Eq. fluviatile*[3]); (5) die Asche von *Eq. hyemale*[3]); (6) die gleiche Asche[6]); (7) der in Salzsäure unlösliche Theil der Asche[4]); (8) Asche von *Eq. limosum*[3]); (9) der in Säure nicht lösliche Theil der Asche[4]); (10) Asche von *Eq. palustre* von John; (11) Asche von *Eq. Telmateja*[5]).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kieselerde	46,3	95,5	41,4	50,8	74,0	83,1	97,5	42,0	94,8	53,7	66,1
Kali	2,2	—	11,4	—	6,1	—	—	—	—	—	1,2
Schwefelsaures Kali	2,6	—	—	12,0	2,8	—	—	14,2	—	—	—
Chlorkalium . . .	1,5	—	12,1	11,5	2,4	—	—	7,7	—	9,3	9,9
Kohlensaurer Kalk	40,0	—	—	6,1	7,9	13,2	—	10,0	—	16,2	10,6
Phosphors. Kalk .	Spur	—	—	2,4	6,7	—	—	—	—	6,2	—
Schwefels. Kalk . .	—	—	—	14,0	—	—	—	21,2	—	3,1	—
Magnesia	3,3	—	2,8	2,8	—	0,4	—	2,0	—	—	2,6
Kalk	—	1,6	17,0	—	—	—	0,7	—	1,6	—	2,1
Thonerde	—	2,6	—	—	—	3,2	1,7	—	1,0	—	—
Phosphorsäure . .	—	—	2,7	—	—	—	—	—	—	—	1,3
Schwefelsäure . . .	—	—	10,0	—	—	—	—	—	—	—	2,6
Eisenoxyd	—	—	0,7	—	—	—	—	—	—	1,2	1,3
Manganoxyd . . .	—	—	Spur	—	—	—	—	—	1,7		0,1

Manche Equisetumarten sollen den Thieren schädlich sein, besonders *Eq. arvense*, *Eq. hyemale*, und vorzüglich *Eq. palustre*, während andere z. B. *Eq. fluviatile* unschädlich sind. *Fg.*

Erasin. Ein Kohlenwasserstoff durch trockne Destillation des Terpentins der in Californien einheimischen *Pinus sabiniana* Don. erhalten, auch als Abieten, Aurantin, Theolin bezeichnet; ein farbloses dünnflüssiges Oel, welches fast vollständig von 100^0 bis 104^0 destillirt; es löst sich in fetten und ätherischen Oelen (Wenzel*).

Erbinerde s. Erbiumoxyd.

Equisetum: [1]) Ann. ch. phys. [3] *30*, p. 312; Ann. Ch. Pharm. *77*, S. 295. — [2]) Hawes, Sill. Am. J. [3] *7*, p. 585. — [3]) Braconnot, Ann. ch. phys. [2] *29*, p. 5. — [4]) Struve, J. pr. Chem. *5*, S. 454. — [5]) Witting, Ebend. *69*, S. 176. — [6]) Brock, Ann. Ch. Pharm. *97*, S. 349.

*) Wittst. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. *21*, S. 545; Chem. Centralbl. 1872, S. 712.

Erbium. Im Jahre 1794 entdeckte Gadolin in einem nach dem Fundorte Ytterby in Schweden Ytterbit, später Gadolinit genannten schwarzen Minerale eine neue Erde, deren Existenz 1797 durch Eckeberg bestätigt wurde. Die sogenannte Yttererde wurde indess später von Eckeberg nach Untersuchungen von Klaproth und Vauquelin als ein Gemisch von Beryllerde und Yttererde erkannt. Nachdem Berzelius 1819 das Vorhandensein von Ceroxydul, Mosander 1839 das des Lanthanoxyduls in der aus Gadolinit dargestellten Yttererde gezeigt hatte, machte Scheerer [1]) 1842 darauf aufmerksam, dass das Verhalten der von Cer- und Lanthanverbindungen befreiten Yttererde beim Glühen auf die Existenz eines höher oxydirbaren Oxyds hindeute und bei den in Folge dieser Vermuthung von Mosander 1843 angestellten Versuchen [2]) [3]) ergab sich, dass die sogenannte Yttererde aus einem gelben, von Mosander mit dem Namen Erbinoxyd oder Erbinerde bezeichneten Oxyde und aus zwei ungefärbten weissen Erden bestände, von welchen die schwächer basische Terbinerde, die stärker basische Yttererde genannt wurde; die Namen der drei Erden sind nach Ytterby, dem Fundorte des Gadolinit, gebildet. Durch Versuche von N. J. Berlin [4]) (1860) wurde die nach Mosander's Verfahren dargestellte Terbinerde in Erbinerde und Yttererde zerlegt, wogegen O. Popp [5]) (1864) einerseits die Existenz der Terbin- und Erbinerde verwirft und Alles, was bis dahin für diese Erden angesehen sei, als ein Gemisch von Yttererde mit Cer- und Didymverbindungen bezeichnet, Delafontaine [6]) (1865) andererseits die Existenz der drei von Mosander angegebenen Erden aufrecht erhält. In einer 1866 veröffentlichten sehr eingehenden Untersuchung kommen indess Bahr und Bunsen [7]) in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten Berlin's zu dem Schlusse, dass die Terbinerde nicht existire, dass die nach Delafontaine's Verfahren dargestellte Terbinerde ein Gemenge von Yttererde und Erbinerde mit Spuren von Ceritoxyden sei, dass aber neben der Yttererde die von Popp angezweifelte Erbinerde in dem Gadolinit angenommen werden dürfte; Delafontaine [8]) hält nichtsdestoweniger die Existenz der drei Erden aufrecht. Dagegen sind neuerdings (1872 bis 1874) durch sehr erschöpfende Arbeiten von Cleve und Höglund [9]) [10]) [11]) die Ansichten von Bahr und Bunsen durchaus bestätigt worden.

Das Erbium wurde früher als zweiwerthiges Metall Er = 112,6 [Bahr und Bunsen] [7]), 113,7 (Cleve) genommen; auf Grund des Isomorphismus der Erbium- und Yttriumsalze mit denen des Didyms und Bestimmung der specif. Wärme des letzteren Metalles (s. d. Art. Didym) schlägt Cleve [11]) wohl mit Recht vor, auch Erbium und Yttrium wie Didym als dreiwerthige Metalle zu betrachten [12]) [13]) [14]). Das Atomgewicht für $\overset{III}{Er}$ ist hiernach = 170,55 (= 113,7 × 3/2).

Erbium und Yttrium kommen in der Natur nie frei vor und finden sich als Silicate neben den oben erwähnten Metallverbindungen, besonders im Gadolinit, Orthit, Pizorthit, mit Niob- oder Tantalsäure verbunden im Yttrotantalit, Fergusonit, Tritomit, Euxenit, Yttrotitanit, Samarskit, ausserdem als Fluorverbindungen im Yttrocerit und Yttrogranat und als Phosphate im Xenotim und Wiserin und anderen seltenen skandinavischen und grönländischen Mineralien. Auch im Sonnenspectrum wurde Erbium beobachtet [15]).

Erbium etc.: [1]) Scheerer, Pogg. Ann. *56*, S. 483. — [2]) Mosander, Phil. Mag. *23*, p. 251; Jahresber. Berz. *24*, S. 105; Ann. Ch. Pharm. *48*, S. 210. — [3]) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. *2*, S. 173 f. — [4]) Berlin, Forhandlingar ved de skandinaviske Naturforskeres ottende Möde. Kjöbenhavn 1860, p. 448. — [5]) Popp, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 179. — [6]) Delafontaine, Arch. des scienc. phys. et nat. *21*, p. 97; *22*, p. 30; Ann. Ch. Pharm. *134*, S. 99; *135*, S. 188. — [7]) Bahr u. Bunsen, Ann. Ch. Pharm. *137*, S. 1. — [8]) Delafontaine, Arch. des scienc. phys. et nat. *25*, p. 105; Zeitschr. anal. Chem. *5*, S. 108. — [9]) Cleve och Höglund, Bihang till K. Svenska Vet. Acad. Handlingar *1*, No. 8. Stockholm 1873; Dt. chem. Ges. 1873 [6] S. 1467. — [10]) Höglund, Om Erbinjorden, Academisk Afhandling. Stockholm 1872. — [11]) Cleve, Bihang till K. Svenska Vet. Acad. Handlingar *2*, No. 12. Stockholm 1874; Bull. soc. chim. [2] *21*, p. 344; Dt. chem. Ges. 1875 [8] S. 128. — [12]) Rammelsberg, Dt. chem. Ges. 1876 [9] S. 1580. — [13]) Nilson, Dt. chem. Ges. 1875 [8] S. 655; 1876 [9] S. 1056. — [14]) Delafontaine, N. Arch. ph. nat. *51*, p. 45; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 261. — [15]) Young, Sill. Am. J. [3] *4*, p. 356. — [16]) S. Carlson, Kristallografiska Bidrag *1*, Akademisk Afhandling. Stockholm 1872. — [17]) Topsöe, Bihang till K. Svenska Vet. Acad. Handlingar *2*, No. 5. Stockholm 1874; Dt. chem. Ges. 1875 [8] S. 129. — [18]) Thomson, Dt. chem. Ges. 1874 [7] S. 31. — [19]) Rammelsberg, Pogg. Ann. *115*, S. 579; J. pr. Chem. *85*, S. 79. — [20]) Thalén, Kongliga Svenska Vet. Acad. Handlingar, Ny Följd *12* (1873) No. 4; Bull. soc. chim. [2] *22*, p. 350. — [21]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. *77*, p. 173.

Metallisches Erbium ist noch nicht dargestellt worden; das durch Erhitzen von ameisensaurem oder oxalsaurem Erbiumoxyd im Wasserstoffstrom erhaltene schwarze, in Säuren unlösliche Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennt, ist nach Delafontaine[6]) eine Verbindung von Erbium mit Kohlenstoff; auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorerbium-Chlornatrium konnte bisher kein metallisches Erbium erhalten werden[9])[10]). *Kl.*

Erbiumbromid, Bromerbium. Wasserfrei nicht bekannt; die wasserhaltige Verbindung $ErBr_3 + 9H_2O$ wird durch Lösen von Erbinerde in concentrirter Bromwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade, später über Kali und Schwefelsäure in rosenrothen, dünnen prismatischen Nadeln erhalten, die sehr leicht zerfliesslich sind, sich in Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Das Salz verliert beim längeren Stehen über Schwefelsäure 2 Mol. Wasser[9])[10]). *Kl.*

Erbiumchlorid, Chlorerbium. Das wasserfreie Erbiumchlorid $ErCl_3$ wird durch Verdunsten wässeriger Lösungen von Chlorerbium und Salmiak und Glühen des Abdampfrückstandes im bedeckten Tiegel als rosenrothe blätterig krystallinische Masse erhalten. Die wasserhaltige Verbindung $ErCl_3 + 6H_2O$ krystallisirt aus concentrirter Lösung von Erbiumoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure nach längerem Stehen über Schwefelsäure in kleinen Krystallen, die an der Luft leicht zerfliessen und sich allmälig auch in Alkohol lösen; wird das wasserhaltige Salz allein im Tiegel erhitzt, so giebt es ähnlich wie Chlormagnesium mit dem Krystallwasser auch Chlorwasserstoff ab.

Aus einer concentrirten Lösung von Erbiumchlorid und Platinchlorid scheidet sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure das Platindoppelsalz $ErCl_3 + PtCl_4 + 11H_2O$ in wohl ausgebildeten orangerothen Tafeln ab, die an der Luft zerfliessen und beim Trocknen über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser verlieren.

Das Quecksilberdoppelsalz $ErCl_3 + 5HgCl_2 . 6H_2O$ (?) bildet kleine rosenrothe Würfel, die an feuchter Luft zerfliessen und über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Proc. Wasser verlieren.

Das Golddoppelsalz $ErCl_3 + AuCl_3 . 9H_2O$ bildet grosse, sehr leicht lösliche, orangefarbene, tafelförmige Krystalle[9])[10])[11]). *Kl.*

Erbiumcyanür. Werden gleiche Aequivalente von Erbiumsulfat und Bariumplatincyanür in Lösung gemischt, so werden aus der schwach rosenrothen Lösung prächtig morgenrothe, schön ausgebildete vierseitige rhombische Tafeln des Salzes $2Er(CN)_3 + 3Pt(CN)_2 . 21H_2O$ erhalten, die blauen und grünen Trichroismus zeigen. Das Salz bildet zerrieben ein zinnoberrothes, nach dem Trocknen in der Wärme ein schwefelgelbes Pulver; es löst sich in verdünntem Alkohol und verliert bei 100^0 18 Mol. Wasser, die übrigen erst beim Erhitzen auf 180^0; das specifische Gewicht[9])[10])[11])[16])[17]) des Salzes = 2,620. *Kl.*

Erbiumfluorid, Fluorerbium $ErFl_3$. Fluorwasserstoffsäure wirkt auf geglühte Erbinerde nicht merklich ein; durch Vermischen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurer oder salpetersaurer Erbinerde mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure wird je nach schwächerer oder stärkerer Concentration ein sehr fein vertheilter amethystrother Niederschlag oder besonders beim Erwärmen mit Wasser ein dichteres beinahe farbloses Pulver gefällt, welches in concentrirter Fluorwasserstoffsäure nur wenig, in Wasser unlöslich ist[9]). Natürliches Fluorerbium findet sich im Yttrocerit und Yttrogranat (s. d. Art.). *Kl.*

Erbiumjodür. Eine Lösung von Erbinerde in überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure hinterlässt nach Eindampfen auf dem Wasserbade eine strahlig krystallinische Masse, die an gewöhnlicher Luft zerfliesst, sich leicht in Alkohol, aber kaum in Aether löst[9])[10]). *Kl.*

Erbium-Kaliumferrocyanür $[(CN)_6Fe]KEr + 5H_2O$ wird durch Vermischen einer Lösung von Kaliumeisencyanür mit einer Lösung von Chlorerbium als weisser Niederschlag erhalten, der nach Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen hellgrün erscheint[9])[10]). *Kl.*

Erbiumoxyd, Erbinerde. Es ist bisher nur eine Oxydationsstufe des Erbiums bekannt, das Sesquioxyd Er_2O_3 (früher als ErO bezeichnet); ausserdem existirt ein wasserhaltiges Oxydhydrat $2Er_2(OH)_6 + 3H_2O$.

Zur Darstellung der Erbinerde (und Yttererde) wird hauptsächlich der Gadolinit verwendet, welches Mineral nach Bahr und Bunsen[7]) wesentlich aus den kieselsauren Verbindungen von Yttrium, Erbium, Beryllium, Eisen, Cer, Lanthan, Didym besteht; ausserdem enthält es Beimengungen von Magnesia, Kalk, Natron und einen geringen Wassergehalt.

Um reine Erbin- und Yttererde zu erhalten, sind zahlreiche Vorschriften gegeben worden. Bahr und Bunsen und neuerdings Cleve und Höglund wenden etwa folgendes Verfahren an: Durch Behandeln des Gadolinits mit Salzsäure erhält man nach Abscheidung der Kieselsäure eine Lösung, aus welcher nach Ansäuern mit Salzsäure durch Oxalsäure ein röthlicher Niederschlag gefällt wird, der sich aus der kochenden Flüssigkeit sehr leicht absetzt und durch Decantiren ausgewaschen werden kann. Derselbe enthält ausser verschwindend kleinen Spuren von Mangan und Kieselsäure noch Kalk nebst den Oxyden von Cer, Lanthan und Didym. Diese letzteren werden mit schwefelsaurem Kali aus der in salpetersaures Salz verwandelten Fällung entfernt und die dabei gelöst erhaltenen schwefelsauren Doppelsalze der Erbin- und Yttererde wieder mit Oxalsäure gefällt. Die Fällung wird in einem offenen Platintiegel geglüht, der Rückstand durch sorgfältiges Auskochen von dem dabei befindlichen kohlensauren Kali getrennt, in Salpetersäure gelöst und durch Oxalsäure aus der sauren Lösung gefällt. Giebt eine möglichst concentrirte, aus den durch Glühen dieser Fällung erhaltenen Erden bereitete salpetersaure Lösung bei intensivem, durch eine möglichst dicke Flüssigkeitsschicht strahlendem Lichte im Spectralapparat noch Spuren der Absorptionsbänder des Didymspectrums, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so muss die Behandlung mit schwefelsaurem Kali so oft wiederholt werden, bis jede Spur des Didymspectrums beseitigt ist. Eine etwa noch vorhandene kleine Menge von Kalk und Magnesia wird durch Ausfällen des Erbiums und Yttriums mit Ammoniak, Filtriren und Wiederauflösen der Hydroxyde in Salpetersäure entfernt. Die schliesslich erhaltenen reinen salpetersauren Salze der beiden Erden werden in einer Platinschale über einer kleinen Flamme bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetriger Säure, also bis zur eben beginnenden Zersetzung erhitzt, der Rückstand rasch abgekühlt und in genau so viel siedendem Wasser gelöst, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint. Beim langsamen Erkalten krystallisirt dann basisch salpetersaures Erbium in kleinen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man durch gleiche Behandlung eine zweite Krystallisation, aus der von dieser bleibenden Lösung eine dritte u. s. w. Alle diese Krystallisationen enthalten aber noch Yttrium. Man löst die ersten an Erbium reicheren Krystallisationen unter Zusatz von etwas Salpetersäure wieder auf und verfährt damit noch einige Male in derselben Weise. Auf diesem Wege gelingt es schliesslich, reines Erbinerdesalz zu erhalten, während das Yttrium in den Mutterlaugen bleibt neben erheblichen Mengen von Erbium.

Durch Glühen von salpetersaurer oder oxalsaurer Erbinerde bei Luftzutritt wird als Rückstand reine Erbinerde erhalten, die durch Erhitzen in Wasserstoffgas nicht an Gewicht abnimmt. Dieselbe bildet nach mässigem Glühen des salpetersauren Salzes ein röthlichweisses poröses fein vertheiltes, in Säuren leicht lösliches Pulver; nach heftigem Glühen des Oxalates dagegen ein dichtes lebhaft rosenrothes Pulver, das sich nur schwierig in Säuren löst; das durch heftigstes Glühen des Erbinoxydhydrats erhaltene graurothe körnige Erbiumoxyd, das selbst von kochender Salpetersäure nicht gelöst und von concentrirter Schwefelsäure nur sehr allmälig in Sulfat verwandelt wird, besitzt das specif. Gewicht 8,9. Wird die Erbinerde während 30 Stunden mit Borax bis zur Eisenschmelzhitze erhitzt, so wird sie zum Theil krystallinisch und wird dann selbst von schmelzendem sauren schwefelsauren Kalium schwierig angegriffen; selbst in der heftigsten Weissglühhitze schmilzt die Erbinerde nicht, sondern glüht mit intensivem grünen Lichte [9] [10].

Mit Wasser verbindet sich Erbinerde nicht direct; Erbiumoxydhydrat $2\,Er_2(OH)_6 + 3\,H_2O$ wird aus den Erbiumsalzen durch Fällen mit Ammoniak als gelatinöser hell amethystrother Niederschlag erhalten, der aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht, sich leicht in Säuren und allmälig auch in heisser Salmiaklösung unter Ammoniakentwickelung löst. In Alkalien ist das Hydrat unlöslich, es löst sich aber in Bromwasser [10]. Die Neutralisationswärme des Erbiumoxydhydrats beträgt für Essigsäure bei $18^0 = 18340$ Cal. ($Er = 112$) [18].

Die Erbiumoxydsalze sind $\overset{III}{Er}\overset{I}{R_3}$ oder $\overset{VI}{Er_2}\overset{II}{R_3}$; sie werden entweder direct durch Lösen des Oxyds oder auch durch doppelte Zersetzung erhalten; sie sind sämmtlich mehr oder weniger hell rosenroth gefärbt, die wasserhaltigen meistens mehr als die wasserfreien. Sie reagiren sauer und schmecken süss adstringirend; viele sind löslich und krystallisirbar, einige bilden mit den Alkalisalzen Doppelsalze. Fast sämmtlichen Erbiumsalzen entsprechen analog zusammengesetzte Yttriumsalze, doch sind die Erbiumsalze meist leichter löslich. Sie sind sowohl mit den Yttrium- als auch Didymsalzen isomorph [17]. Die Erbiumsalze wurden von Mosander [2], Delafontaine [6] [8], Bahr und Bunsen [7], und neuerdings besonders von Cleve und Höglund [9] [10] [11] untersucht.

Acetat des Erbiumoxyds $(C_2H_3O_2)_3 . Er + 4H_2O$. Geglühte Erbinerde löst sich allmälig in Essigsäure; die Lösung liefert bei gelinder Wärme concentrirt wohl ausgebildete hell rosenrothe triklinische Prismen von 2,114 specif. Gewicht, die sich in 7,2 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen; die Lösungswärme des essigsauren Erbiums (Er = 112) in Wasser beträgt 450 Cal. [18]). Das Salz ist in heissem Alkohol etwas löslich, unlöslich in Aethyläther und verwittert beim Stehen über Schwefelsäure [10]) [17]).

Bromat $(BrO_3) . Er + 9H_2O$. Durch Vermischen äquivalenter Mengen Erbiumsulfat mit Bariumbromat und Verdunsten der Lösung als strahlig krystallinische Masse oder als asbestartige, lange feine Prismen erhalten. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Carbonat. Wird Erbiumoxydhydrat in Wasser suspendirt und längere Zeit mit Kohlensäure in Berührung gelassen, so setzt sich ein dichter rosenrother amorpher Niederschlag ab: $2(CO_3)_3 . Er_2 + 2Er(OH)_3 + 3H_2O$.

Ein Natriumdoppelsalz $4CO_3 . ErNa_5 + 18H_2O$ bildet sich, wenn eine Lösung von Erbiumnitrat mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat gefällt wird; der zuerst amorphe voluminöse Niederschlag löst sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf, und aus der rosenrothen Lösung krystallisiren wohl ausgebildete rothe Krystalle, die an der Luft verwittern und in Wasser nicht sehr löslich sind [9]) [10]).

Chlorat $(ClO_3)_3 . Er + 9H_2O$ (Wassergehalt unsicher) wird durch Vermischen äquivalenter Mengen Bariumchlorat und Erbiumsulfat und Verdunsten der Lösung erhalten; das Salz zerfliesst in feuchter Luft und wird beim längeren Stehen über Schwefelsäure unter allmäligem Wasserverlust zu einem klaren Syrup.

Formiat $(CO_2H)_3 . Er + 2H_2O$ bildet leicht lösliche, rosenrothe, warzenförmige Krystallmassen von dicht vereinigten Nadeln, die sich über Schwefelsäure nicht verändern, aber beim Erhitzen auf 100° wasserfrei werden; beim Glühen hinterlassen sie höchst voluminöse Erbinerde.

Jodat $(JO_3)_3 . Er + 3H_2O$. Versetzt man eine warme concentrirte Lösung von Erbiumsulfat mit einer warmen Lösung von Jodsäure im geringen Ueberschuss, so erhält man eine schwere amorphe fast weisse, an Chlorsilber erinnernde Fällung. Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, sehr hygroskopisch und giebt beim Erhitzen Jod ab.

Nitrat des Erbiumoxyds $(NO_3)_3 . Er + 6H_2O$. Geglühte Erbinerde löst sich in Salpetersäure; die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade und im Exsiccator grosse prismatische Krystallaggregate, die nicht zerfliesslich sind, sich aber leicht in Wasser sowie auch in Alkohol und Aether lösen. Das Salz schmilzt bei 100°, nimmt bei 100° bis 130° an Gewicht ab und zersetzt sich bei 140°. Erhitzt man das neutrale Nitrat bis zur beginnenden Zersetzung und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so krystallisirt daraus basisches Erbiumnitrat in kleinen, hell rosenrothen, nadelförmigen Krystallen, die nach Bahr und Bunsen [7]) luftbeständige Krystalle $(NO_3)_6 . Er_2 + Er_2O_3 + 9H_2O$ sind, sich ziemlich schwierig in Salpetersäure lösen und durch Wasser in Salpetersäure und ein gelatinöses überschüssiges Salz zerlegt werden; das von Cleve [11]) dargestellte Salz ist $4N_2O_5, 3Er_2O_3 + 20H_2O$, verwittert über Schwefelsäure und verliert 6,20 Proc. Wasser [10]) [11]).

Oxalat $(C_2O_4)_3 . Er_2 + 6H_2O$ wird aus kochenden sauren Erbinerdelösungen als hell rosenrothes, schweres sandiges Pulver gefällt, das unter dem Mikroskop betrachtet rectanguläre und rhombische Tafeln erkennen lässt. Das Salz verliert bei 115° bis 120° getrocknet die Hälfte seines Krystallwassers; es löst sich in 19 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Ammoniumdoppelsalz $(C_2O_4)_{12} . Er_2(NH_4)_{18} + 15H_2O$. Eine kochende concentrirte Lösung von Ammoniumoxalat löst oxalsaure Erbinerde und setzt beim Erkalten, nachdem zuerst ein Theil Ammoniumoxalat wieder ausgefallen, eine äusserst harte Kruste undeutlicher Krystalle ab, welche über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser, den Rest bei 106° verlieren.

Kaliumdoppelsalze. 1) $(C_2O_4)_7 . Er_2K_8 + 12H_2O$. Erbiumoxalat wird von kochender concentrirter neutraler Kaliumoxalatlösung reichlich gelöst; die erkaltete Lösung scheidet ein Doppelsalz in sechsseitigen oder rhombischen Tafeln fast vollständig aus. Das Salz wird durch Wasser zersetzt und liefert damit eine milchige Flüssigkeit. Es verliert über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser und wird bei 130° wasserfrei. 2) $(C_2O_4)_4 . Er_2K_2 + H_2O$. Wird eine schwach saure lauwarme Lösung von Chlorerbium allmälig zu einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat gegossen, so erhält man eine amorphe Fällung. Nach längerer Zeit, wenn die Flüssigkeit von selbst verdunstet ist, bildet sich eine grosse Menge eines Salzes, welches man mit Wasser erwärmt, bis das Ganze ein homogenes Aussehen angenommen.

Das Salz ist amorph und äusserst fein vertheilt; Cleve erhielt ein analog zusammengesetztes Yttriumsalz.

Phosphat $PO_4Er + H_2O$. Vermischt man eine fast neutrale Lösung von Chlorerbium mit drei-basischer Phosphorsäure, so entsteht nach einiger Zeit eine voluminöse Fällung, die bei längerer Einwirkung mit Wasser zu einem blassrothen, nicht krystallinischen Pulver zusammensintert.

Natürlich kommt Erbiumphosphat im Xenotim und Wiserin (s. d. Art.) vor.

Pyrophosphat $(P_2O_7)_2 . Er_2H_2 + 7\,H_2O$. Erbinerde wird von Pyrophosphorsäure gelöst; die Lösung setzt nach einiger Zeit keilförmige Krystallaggregate ab, die aus mikroskopischen äusserst schmalen Prismen bestehen. Das Salz ist fast unlöslich in Wasser und schwer, wenn auch allmälig löslich in Salz- und Salpetersäure. Ueber Schwefelsäure verliert es 3 Mol. Wasser, weitere 3 Mol. beim Trocknen bei 100°.

Selenigsaures Salz $(SeO_3)_3 . Er_2 + SeO_2 + 4\,H_2O$. Eine ziemlich verdünnte Lösung von Erbiumnitrat mit einem Ueberschuss von selenigsaurem Ammoniak versetzt giebt einen amorphen Niederschlag; löst man denselben in Salpetersäure und setzt dann tropfenweise Ammoniak zu, bis wieder ein Niederschlag entsteht, so scheiden sich bald Krystallaggregate ab, die aus gelblichweissen platten Prismen bestehen. Cleve erhielt ein analog zusammengesetztes Yttriumsalz.

Selensaure Salze. 1) $(SeO_4)_3 . Er_2 + 8\,H_2O$ krystallisirt bei 70° bis 80° in rosenrothen, sechsseitigen monoklinischen Tafeln von 3,516 specif. Gewicht, die in Wasser leicht löslich sind. 2) $(SeO_4)_3 . Er_2 + 9\,H_2O$ krystallisirt beim Verdunsten in wohl ausgebildeten, leicht löslichen rhombischen Tafeln von 3,171 specif. Gew., die mit dem analog zusammengesetzten Yttriumsalz isomorph sind [10] [11] [17].

Ammoniumdoppelsalz $(SeO_4)_2 . ErNH_4 + 2\,H_2O$ bildet dünne, halbkugelförmig vereinigte Nadelaggregate, die in Wasser leicht löslich sind und sich über Schwefelsäure nicht verändern.

Kaliumdoppelsalz $(SeO_4)_2 . ErK + 4\,H_2O$ krystallisirt aus concentrirter Lösung in kleinen rosenrothen Krystallwarzen, die weder über Schwefelsäure, noch bei 100° Wasser abgeben.

Succinat von Erbiumoxyd $(C_4H_4O_4)_6 . Er_4 + 9\,H_2O$. Vermischt man concentrirte Lösungen von Erbiumacetat und Ammoniumsuccinat ohne Anwendung von Wärme, so entsteht selbst beim Erwärmen keine Fällung (das entsprechende Yttersalz fällt beim Erwärmen aus). Alkohol fällt aus der Lösung einen voluminösen Niederschlag, der aus äusserst kleinen mikroskopischen Nadeln besteht.

Sulfate von Erbiumoxyd. Das wasserhaltige Salz $(SO_4)_3 . Er_2 + 8\,H_2O$ wird beim Verdunsten seiner Lösung in gelblichrothen luftbeständigen monoklinischen Prismen von 3,217 specifischem Gewicht erhalten, die über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 80° bis 90° einen geringen Theil, bei 120° bis 125° etwa 6 Proc., bei höherer Temperatur alles Wasser verlieren und dasselbe beim Uebergiessen mit Wasser unter lebhafter Erhitzung wieder aufnehmen. Beim Glühen wird es unter Ausgabe von Schwefelsäure theilweise zersetzt. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 43 Thle. wasserfreies Salz, bei 20° 30 Thle. wasserhaltiges Salz, bei 100° 10 Thle. wasserhaltiges oder 8 Thle. wasserfreies Salz. Die Lösung schmeckt wie die aller Erbinerdesalze adstringirend süss und reagirt stark sauer. Das specifische Gewicht des wasserhaltigen Salzes ist bei 21° bis 22° = 3,17. Das Salz ist mit dem entsprechenden Yttrium-, Didym- und Cadmiumsalz isomorph [10] [11] [17] [19].

Ammoniumdoppelsalz $(SO_4)_2 . ErNH_4 + 4\,H_2O$ krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in kleinen rosenrothen platten Prismen, die über Schwefelsäure $7\frac{1}{2}$ Proc. Wasser verlieren und erst beim Erhitzen auf 190° wasserfrei werden.

Kaliumdoppelsalz $(SO_4)_3 . ErK_3$. Erbinerde verbindet sich mit schmelzendem sauren Kaliumsulfat; die erkaltete Masse ist vollständig löslich in Wasser; aus einer gemischten Lösung gleicher Aequivalente Erbiumsulfat und Kaliumsulfat setzen sich beim längeren Stehen in der Wärme harte Krystallkrusten ab.

Natriumdoppelsalz $(SO_4)_3 . Er_2Na_{10} + 7\,H_2O$ krystallisirt aus gemischten Salzlösungen beim freiwilligen Verdunsten in rosenrothen, leicht löslichen Krystallen, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren.

Sulfit $(SO_3)_3 . Er_2 + 3\,H_2O$. Erbiumoxydhydrat löst sich ohne Anwendung von Wärme in wässeriger schwefliger Säure; aus der Lösung fällt Alkohol ein saures Salz; beim Erwärmen bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der aus äusserst feinen langen sternförmig gruppirten Krystallaggregaten besteht.

Ueberchlorsaures Salz $(ClO_4)_3 . Er + 9\,H_2O$ (Wassergehalt unsicher). Eine gemischte Lösung von Erbiumsulfat und überchlorsaurem Barium liefert beim Verdunsten glashelle Krystalle, die dem entsprechenden Yttersalz sehr ähnlich sind. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man kleine körnige glashelle äusserst leicht zerfliessliche Krystalle, die über Schwefelsäure und bei 100° langsam verwittern.

Ueberjodsaures Salz $JO_5Er + 4H_2O$ (Wassergehalt unsicher). Fügt man zu einer Lösung von freier Ueberjodsäure eine schwach saure Lösung von Erbiumnitrat, so wird der anfänglich gebildete Niederschlag wieder gelöst und die Lösung liefert beim Verdunsten an der Luft undeutliche Krystallkrusten. Wird die saure Mutterlauge mit essigsaurer Erbinerde versetzt, so fällt anfangs ein voluminös flockiger Niederschlag, der sich jedoch bald in ein feines Krystallpulver verwandelt, das aus schönen mikroskopischen Prismen besteht. Das Salz ist äusserst schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol und verwittert nicht über Schwefelsäure. Cleve erhielt ein vollkommen ähnliches Yttriumsalz [11]).

Unterschwefelsaures Salz $(S_2O_6)_3 . Er_2 + 18H_2O$ bildet eine strahlig krystallinische Masse, die aus dünnen Tafeln besteht, sich sehr leicht in Wasser löst und an der Luft zerfliesst; über Schwefelsäure verliert das Salz Wasser.

Weinsaures Salz. Erbiumoxydhydrat löst sich leicht in überschüssiger Weinsäure; beim Fällen mit Ammoniak scheiden sich mikroskopische Krystalle ab, die dem entsprechenden Yttriumsalz sehr ähnlich sind; auch die Mutterlauge enthält noch von dem Salz gelöst, während das weinsaure Yttrium durch Ammoniak vollständig gefällt wird. *Kl.*

Erbiumsulfocyanid $(CNS)_3 . Er + 6H_2O$. Durch gelindes Glühen von Erbiumoxalat erhaltene Erbinerde löst sich in concentrirter Sulfocyanwasserstoffsäure und liefert beim Verdunsten eine strahlige Krystallmasse, die in Wasser sehr leicht löslich ist, aber nicht zerfliesst. Beim Erhitzen auf 110° bis 120° tritt Zersetzung ein.

Das Doppelsalz $(CNS)_3 . Er + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$ krystallisirt in platten, schwach rosenrothen, in heissem Wasser leicht löslichen, triklinen Prismen von 2,740 specif. Gewicht, die über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser verlieren. Das Salz ist mit dem entsprechenden Yttriumsalze isomorph [9]) [10]) [11]) [17]). *Kl.*

Erbiumsulfuret, Schwefelerbium. Durch Erhitzen der in einem Porzellanschiffchen befindlichen Erbinerde in Schwefelkohlenstoffdampf bis zur Weissgluht wird ein tief schwarzes Pulver erhalten, welches beim Reiben grau wird, an feuchter Luft sich schnell zersetzt und in verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung löst. Wird Erbinerde mit Kaliumpolysulfuret bis zur Rothgluht erhitzt und das Product mit Wasser ausgelaugt, so bleibt Erbinerde unverändert zurück [9]) [10]). *Kl.*

Erbiumverbindungen, Erbiumsalze. Eigenschaften, Erkennung und Bestimmung. Die Erbiumverbindungen finden sich gemeinschaftlich mit den Yttriumverbindungen (s. d. Art.) in der Natur nur in sehr spärlicher Menge in einigen selten vorkommenden skandinavischen und grönländischen Mineralien. Erbium und Yttrium sind als Silicate sowohl mit als auch ohne Beryllerde besonders im Gadolinit (bis zu 45 Proc.), Orthit und Pizorthit enthalten.

Bahr und Bunsen [7]) haben gefunden, dass sich die Erbinerde von allen anderen bekannten Stoffen durch ihr höchst merkwürdiges optisches Verhalten unterscheidet. Die glühende Erbinerde leuchtet mit grünem Licht und ist bei sehr hoher Temperatur mit einem grünen Schein in der Flamme umgeben, der durchaus nicht von einer Verflüchtigung der Erde herzuleiten ist, sondern durch das ungewöhnlich grosse Licht Emissionsvermögen der Erbinerde bedingt wird. Das letztere lässt sich noch dadurch erheblich steigern, dass man die am Platindrahte haftende schwammige Erde mit nicht zu concentrirter Phosphorsäurelösung tränkt. Dieser feste, in der nicht leuchtenden Flamme heftig erhitzte aber nicht flüchtige Körper erzeugt ein Spectrum, welches aus hellen Linien besteht, die so intensiv sind, dass man sich ihrer zur Nachweisung der Erbinerde bedienen kann. Diese hellen Linien fallen ihrer Lage nach zusammen mit den dunkeln Linien (Absorptionsstreifen), welche das Spectrum der verdünnten Auflösung eines Erbiumsalzes zeigt. Das Erbiumspectrum wurde neuerdings von Thalén [20]) ausführlich beschrieben und gezeigt, dass die bisher dem Erbium und Yttrium gemeinschaftlich zugeschriebenen Linien durch gegenseitige Verunreinigung bedingt sind. Nach Lecoq de Boisbaudran [21]) giebt reine Erbinerde ein anderes Emissionsspectrum als ihre phosphorsauren, kieselsauren oder borsauren Salze.

Die Erbinoxydsalze sind in Wasser oder Säuren löslich; die Lösungen sind rosenroth gefärbt. Kali, Ammoniak und Schwefelammonium fällen hell amethystrothes Erbinoxydhydrat, das im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich ist und aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht; aus schwefelsäurehaltigen Erbinlösungen fällt Ammoniak öfter gleichzeitig etwas basisches Salz, der Niederschlag muss daher vor dem Trocknen und Glühen nochmals in Salpetersäure gelöst und aufs Neue mit Ammoniak gefällt werden. Gegenwart von Ammonsalzen hindert die

vollständige Ausfällung nicht. Aus mit Weinsäure versetzten Erbinlösungen fällt Ammoniak erst beim Erwärmen und unvollständig Erbiumtartrat, während weinsaure Ytterlösungen durch Ammoniak vollständig gefällt werden. Kohlensaure Alkalien geben einen röthlichweissen Niederschlag, der sich in etwas überschüssigem kohlensauren Ammon anfangs wieder löst, dann bestehen bleibt und nur durch sehr viel Ammoniumcarbonat vollständig gelöst wird; aus der rothen Lösung setzt sich nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, beim Kochen wird gleichzeitig eine amorphe Fällung abgeschieden. Chlorerbium zu überschüssiger Bicarbonatlösung getropft, erzeugt einen flockigen Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in gelinder Wärme wieder vollständig löst, und auch beim Kochen nicht wieder gefällt wird. Kohlensaurer Baryt fällt die Erbinerde schon in der Kälte, aber erst nach längerem Kochen vollständig. Oxalsäure fällt oxalsaures Salz, in reinem Wasser fast unlöslich, merkbar löslich in etwas Säure haltigem; in einer warmen concentrirten Lösung von Kaliumoxalat oder Ammoniumoxalat löst sich Erbiumoxalat unter Bildung von Doppelsalzen (siehe Erbiumsalze und den Art. Erbinoxyd). Bernsteinsaures Ammon scheidet beim Kochen mit Erbiumnitrat kein krystallisirtes Salz ab, wird aber Erbium- und Yttriumnitrat mit Ammoniumsuccinat erwärmt, so fällt gleichzeitig Erbium- und Yttriumsuccinat aus. Kaliumsulfat fällt aus concentrirter Erbiumlösung das Doppelsalz Kalium-Erbiumsulfat, das sich in gesättigter Kaliumsulfatlösung nur allmälig löst. Phosphorsaures Salz fällt weisses Salz, in schwachen Säuren unlöslich. Fluorwasserstoffsäure erzeugt in schwach sauren Erbinerdelösungen amethystrothes, gelatinöses Erbiumfluorid. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt eine gelatinöse Fällung. Ferrocyankalium erzeugt in neutralen concentrirten Erbiumlösungen einen weissen Niederschlag.

Erbin- und Yttererde versuchten Mosander[2]) und nach ihm Delafontaine[6]) dadurch zu trennen, dass sie die Lösungen der Erden partiell mit Ammoniak oder Oxalsäure fällten; hierbei enthalten die ersten Fällungen hauptsächlich Erbiumoxyd, die mittleren sollten Terbinerde, die letzten vorzugsweise Yttererde liefern. Ebenso unvollständig wie auf diesem Wege gelang die Scheidung des Erbiums und Yttriums durch fractionirte Behandlung der Oxalate mit verdünnten Säuren: es sollte sich hierbei zuerst vorzugsweise das Yttersalz, später das Terbiumsalz lösen, und der Rückstand hauptsächlich aus Erbinoxalat bestehen. Bahr und Bunsen[7]) trennen Ytter- und Erbinerde nach einem Verfahren, welches sich auf das Verhalten ihrer bis zur theilweisen Zersetzung erhitzten salpetersauren Salze bei Behandlung mit Wasser stützt, wobei sich zuerst basisch salpetersaure Erbinerde, später salpetersaure Yttererde abscheidet (s. den Art. Erbiumoxyd).

Zur quantitativen Bestimmung des Erbiums wird die schwach saure Erbinoxyd haltende Lösung mit Oxalsäure gefällt und das gefällte Erbiumoxalat durch heftiges Glühen bei Luftzutritt in Oxyd verwandelt. Ist in der Erbium haltenden Lösung Kali enthalten, so setzt sich leicht ein Theil des Erbiums als Kalium-Erbiumoxalat ab; der Niederschlag muss dann wieder in Salpetersäure gelöst und die Erbinerde nach Neutralisation mit Ammoniak durch Oxalsäure gefällt werden. Quantitative Methoden zur Trennung von Erbium und Yttrium sind nicht bekannt; Bahr und Bunsen[7]) wenden daher zur quantitativen Bestimmung der Erbin- und Yttererde die indirecte Analyse an, indem sie eine gewogene Menge beider Erden in schwefelsaure Salze überführen, deren Gewicht und das der darin enthaltenen Schwefelsäure bestimmen und aus diesen in derselben Weise wie bei der indirecten Bestimmung von Kalium und Natrium die Mengen der einzelnen Erden berechnen (s. d. Art. Analyse, indirecte Bd. I, S. 462).

Um Cer, Lanthan, Didym und Thorerde von Erbinerde zu trennen, versetzt man die hinreichend concentrirte, neutrale oder schwach saure Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumsulfat; die Doppelsalze von Erbiumsulfat und von den Sulfaten der Ceritoxyde und Thorerde setzen sich ab, werden nach 24 Stunden abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen, worin sich das Erbiumdoppelsalz allmälig auflöst, die Doppelsalze der Ceritoxyde und der Thorerde aber unlöslich in der Kaliumsulfatlösung zurückbleiben; wird in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Kalihydrat, Ammoniak oder Oxalsäure keine Fällung von Erbinerde mehr bewirkt, so wird das Erbium aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung zunächst mit Ammoniak gefällt und aus der abermaligen Lösung des Niederschlages als Oxalat niedergeschlagen und geglüht.

Von den Metallen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, lassen sich die Erbinerdeverbindungen leicht durch dieses Reagens trennen. Von Mangan und Eisen trennt man die Erbinerde durch Oxalsäure; man versetzt die verdünnte neutrale oder schwach saure Lösung mit essigsaurem Ammoniak

und Oxalsäure, in der vom Erbiumoxalat abfiltrirten Lösung sind Mangan und Eisen gelöst enthalten. Zur Trennung von Zink, Kobalt und Nickel wird die schwach saure Lösung mit essigsaurem Natron versetzt und die genannten Metalle durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt; Erbium bleibt in der Lösung.

Von Zirkonerde, Beryllerde, Thonerde und von Magnesia kann Erbinerde aus schwach saurer mit essigsaurem Ammoniak versetzten Lösung durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak getrennt werden; der Niederschlag enthält Erbiumoxalat, die anderen Oxyde bleiben gelöst. Die Trennung der Erbinerde von den Erdalkalien wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt; das nicht im Ueberschuss zugesetzte Ammoniak muss kohlensäurefrei sein, der Niederschlag bei möglichst abgehaltener Luft abfiltrirt und mit kohlensäurefreiem Wasser ausgewaschen werden. Der Niederschlag von Erbiumoxydhydrat wird am sichersten nochmals gelöst und nach der Fällung als Oxalat geglüht und gewogen. Von den Alkalien wird die Erbinerde entweder durch Ammoniak oder durch Oxalsäure getrennt, wobei zu beachten ist, dass das Erbiumoxalat mit den Oxalaten der Alkalien schwer lösliche Doppelsalze bildet.

Von Phosphorsäure lässt sich Erbinerde durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser trennen; vollständiger ist jedoch die Scheidung aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mittelst saurer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak. *Kl.*

Erbsen*). Die Samen von *Pisum sativum* sind wiederholt untersucht; nach verschiedenen Analysen enthalten sie im Mittel in 100 Thln: Stärkmehl 37 bis 57, Legumin 20 bis 23, Zucker 2,0, Fett 1,3 bis 2,5, Aschenbestandtheile 1,8 bis 4,2, Wasser 12,7 bis 19,1; ausserdem Pectin, Faserstoff u. s. w.

Das Fett enthält nach Knop[1]) 1,25 Proc. Phosphor, ist aber stickstofffrei und schwefelfrei; es ist braunroth dickflüssig, geruchlos, leicht in Aether löslich, schwierig zu verseifen.

100 Gew.-Thle. trockne Erbsen enthalten etwa 4,5 Stickstoff, und in der Asche etwa 1,40 Phosphorsäure, so dass auf 1,0 Phosphorsäure etwa 3,3 Stickstoff kommen[2]). Folgende Tabelle giebt einige Beispiele von den Bestandtheilen der Erbsenaschen. 1 Erbsen aus dem Elsass (Boussingault); 2 von Giessen (Will und Fresenius); 3 aus Holland (Bichon); 4 von Cartlow (Marchand); 5 von Jurgaitschen (Heintz); 6 (von Weber); 7 *White peas* von Kreideboden; 8 dieselben von Thonboden (Way); 9 von Quarzboden (Ogston); 10 *Grey peas* (Way und Ogston).

Das Stroh beträgt etwa das 2,7fache der Körner; es enthält trocken 12,5 Proc. stickstoffhaltende Substanz, 21,9 in Kalilauge löslich, und 47,4 darin unlösliche stickstofffreie Substanz, 6,0 Asche und 12,0 Wasser. Way und Ogston fanden im Stroh von *White peas* 8,9 und 9,4 Proc., von *Grey peas* 6,5 und 7,5 Asche.

In der Tabelle sind unter 11 bis 17 die Bestandtheile von 100 Gew.-Thln. Erbsenstrohasche angegeben: 11 Erbsenstroh von Cartlow (Marchand); 12 von Jurgaitschen (Heintz); 13 (Weber); 14 von *White peas* von Kreideboden; 15 von Thonboden (Way); 16 *Grey peas* von Thonboden; 17 von Sandboden (Way und Ogston).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kali	36,3	39,5	35,0	45,3	36,1	32,1	44,0	41,5	39,2
Natron	1,9	4,0	12,9	—	—	1,6	7,0	5,0	—
Kalk	10,4	5,9	2,5	2,2	13,0	4,6	7,0	4,5	6,4
Magnesia	12,2	6,4	8,8	9,6	6,5	7,6	6,6	6,9	6,6
Eisenoxyd	—	1,0	1,0	0,4	0,8	0,7	0,2	Spur	1,2
Schwefelsäure	31,0	34,5	35,3	34,9	37,6	37,7	24,2	28,8	35,6
Phosphorsäure	4,8	4,9	3,6	3,8	1,8	0,2	4,7	5,8	7,2
Kieselsäure	1,5	—	0,2	1,2	2,6	0,5	1,7	0,8	1,5
Kohlensäure	—	—	—	—	—	1,9	3,1	2,1	1,9
Chlornatrium	1,8	—	0,6	0,6	2,4	12,9	—	—	—

*) Braconnot, Ann. ch. phys. [2] *34*, p. 68. — Boussingault, Ebend. [2] *63*, S. 237. — Sprengel, J. f. techn. u. ökon. Chem. *10*, S. 349. — Will u. Fresenius, Ann. Ch. Pharm. *50*, S. 401. — Poggiale, J. pharm. [3] *30*, p. 180, 255. — Horsford, Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 192. — Krocker, Ebend. S. 224. — Mayer, Ebend. *101*, S. 150. — Payen, J. pharm. [3] *16*, p. 279; verschiedene Aschenanalysen vergl. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 656, Tab. B u. C; 1847 u. 1848, S. 1074, Tab. A. — Marchand, Jahresber. d. Chem. 1849, Tab. B zu S. 656. — [1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 579. — [2]) Meyer, Ann. Ch. Pharm. *101*, S. 44.

	10	11	12	13	14	15	16	17
Kali	42,4	22,2	0,3	15,7	3,9	12,7	21,3	16,6
Natron	3,3	1,2	24,1	—	1,9	0,2	4,2	3,9
Kalk	5,7	47,1	36,3	27,1	46,9	36,5	37,1	36,5
Magnesia	5,9	10,8	12,8	6,5	8,3	5,7	7,2	7,2
Eisenoxyd	0,4	1,0	1,6	1,3	1,1	0,7	1,1	1,8
Schwefelsäure	29,9	—	4,7	13,5	1,3	1,2	4,6	4,1
Phosphorsäure	6,2	3,6	8,3	0,5	1,8	2,2	8,7	1,2
Kieselsäure	1,7	5,1	3,3	5,6	2,5	1,9	3,3	6,1
Kohlensäure	4,4	7,3	—	25,5	30,0	29,0	12,5	18,3
Chlornatrium	—	3,7	10,8	—	1,7	9,7	—	4,1

Hertwig fand in 100 Gew.-Thln. Erbsenstroh (1) aus Duderstadt; (2) aus Thüringen:

	1	2
Kohlensaures Kali	4,1	4,3
Kohlensaures Natron	8,3	
Schwefelsaures Kali	10,7	12,0
Chlornatrium	4,6	3,7
Kieselerde	7,8	15,5
Kohlensaurer Kalk	47,8	49,7
Magnesia	4,0	1,4
Phosphorsaurer Kalk	5,1	1,1
Phosphors. Magnesia	4,4	7,8
Phosphors. Eisenoxyd u. Thonerde	2,1	3,6

Nach Schwerz ist eine mittlere Erbsenernte für die Hectare 1100 kg Körner und 6000 kg Stroh; diese enthalten in Kilogrammen ungefähr:

	Samen	Stroh	Zusammen
Stickstoffhaltende Substanzen	259	376	635
Stickstofffreie Substanzen	664	2083	2747
Aschenbestandtheile	28	180	208
Wasser	156	360	516

Fg.

Erbsenstein ist kugeliger Aragonit, dessen concentrisch schalige Kugeln zu derben Massen verwachsen sind.

Erdäpfel s. Solanum.

Erdalkalien, Erdalkalimetalle s. Erden.

Erdbeeren. Die bekannten in so vielen Varietäten vorkommenden Früchte von *Fragaria vesca*. Scheele[1]) erklärte die in den Früchten vorkommende freie Säure für Citronsäure und Aepfelsäure; nach Buignet[3]) ist es Aepfelsäure; er fand in verschiedenen Sorten 0,5 bis 1,0 Proc. Säure. Der Zucker der Früchte enthält Rohrzucker, Dextrose und Levulose; Buignet meint, dass ursprünglich nur Rohrzucker vorhanden war, welcher aber durch die Aepfelsäure in Invertzucker überging.

Fresenius[2]) fand in drei verschiedenen Sorten Erdbeeren: (1) und (2) Walderdbeeren von 1854 und 1855, (3) Gartenerdbeeren (Ananaserdbeeren) von 1855 folgende Bestandtheile:

	(1)	(2)	(3)
Lösliche Theile:			
Krümelzucker	3,2	4,5	7,6
Aepfelsäure	1,6	1,3	1,1
Eiweissartige Stoffe	0,6	0,5	0,4
Gummi, Fett etc.	0,1	0,05	0,1
Aschenbestandtheile	0,7	0,6	0,5
Unlösliche Theile:			
Kerne und Cellulose	6,0	5,6	1,9
Pectose	0,3	0,3	0,9
Aschenbestandtheile	0,3	0,3	0,1
Wasser	87,2	87,0	87,4

Richardson[1]) fand in der ganzen Frucht 90,2 Proc. Wasser, 9,4 Proc. organische Substanz und 0,4 Proc. Asche; letztere bestand in 100 Thln. aus: 21,1 Proc. Kali, 27,0 Proc. Natron, 14,2 Proc. Kalk, 11,1 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd, 2,8 Proc. Chlornatrium, 8,6 Proc. Phosphorsäure, 3,1 Proc. Schwefelsäure und 12,0 Proc. Kieselsäure. *Fg.*

Erdbeeren: [1]) Crell's chem. Ann. 1785. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *101*, S. 224. — [3]) Compt. rend. *49*, p. 276; ausführlich J. pharm. [3] *36*, p. 81, 170.

Erdbeerklee, *Trifolium fragiferum* L., eine Leguminose, enthält nach Sprengel[1]): 79 Wasser, 8,7 in Wasser, 5,9 in wässerigem Kali lösliche Theile, 5,8 Faser und 1,86 Asche, welche in 100 Thln. enthält: 27,3 Kali, 7,3 Natron, 28,7 Kalk, 5,1 Magnesia, 3,1 Thonerde, 1,1 Eisenoxyd, 19,2 Kieselerde, 1,8 Schwefelsäure, 4,6 Phosphorsäure und 2,0 Chlor. *Fg.*

Erdbirnen, die Knollen von *Helianthus tuberosus*, oder Topinambour.

Erde, cölnische = erdige Braunkohle.

Erde, essbare[2]). Unter den Indianern finden sich ganze Völkerschaften von Erdessern oder Geophagen; sie essen natürlich nicht alle Erden, einige werden ganz besonders vorgezogen. Am Orinoco wird ein röthlichgelber Thon in Kuchen geformt in Sesamöl gebacken. Hebberling[3]) analysirte eine Erde, welche auf Java gegessen wird; er fand in 100 Thln.: 39,8 Kieselerde, 25,9 Thonerde, 9,8 Eisenoxyd, 3,0 Kalk, 1,3 Magnesia, 3,9 Natron, 0,6 Manganoxydul, 0,6 Kali, 14,8 Wasser und flüchtige Bestandtheile, darin etwas Ammoniak. *Fg.*

Erde, gelbe syn. Melinit. **Erde, glasachtige.** Aelterer Name für Kieselerde. **Erde, hallische** syn. Aluminit (s. d. Art.). **Erde, japanische,** *Terra japonica* syn. Catechu. **Erde, lemnische** syn. Bolus. **Erde, samische** syn. Kollyrit. **Erde, sinopische** syn. Sinopit. **Erde, thierische** syn. Knochenerde oder Knochenasche. **Erde, umbrische** syn. Umbra. **Erde, veronesische** syn. Grünerde.

Erden. Die Alchimisten und älteren Chemiker bezeichneten damit besonders feuerbeständige und in Wasser unlösliche hauptsächlich amorphe Substanzen; Boerhave[4]) sagt: *Terra est corpus fossile simplex durum friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo aëre dissolvi non potens.* Der Ausdruck wird auch im allgemeineren Sinne gebraucht, so nennen Becher u. A. das Salz „verglasbare" Erde; Schwefel „brennbare" Erde; und Quecksilber „mercurialische" Erde. Erst später unterschied man nach den Eigenschaften die einzelnen Erden als verschiedene eigenthümliche Substanzen; so erkannte Marggraf (1754) die Alaunerde als verschieden von der Kalkerde; Black erkannte (1755) die Bittererde und Scheele (1774) die Schwererde als eigenthümlich.

Stahl und seine Nachfolger hielten die Erden für Verbindungen einer elementaren Erde oder Primitiverde mit Säuren und Brennbarem; später hielt man sie für einfache Körper. Nachdem Lavoisier die Metallkalke als Verbindungen des Sauerstoffs erkannt, und später Davy (1807) auch die Alkalien zerlegt hatte, konnte es nicht zweifelhaft sein, dass auch die als Erden bezeichneten Körper Oxyde seien, Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen. Wir trennen gewöhnlich zwei Gruppen dieser Oxyde, die alkalischen Erden oder Erdalkalien, und die eigentlichen Erden.

Die Erdalkalien, erdigen Alkalien oder alkalischen Erden sind die Hydroxyde und die Oxyde der Erdalkalimetalle; des Bariums, Strontiums und Calciums, d. i. Baryt, Strontian und Kalk. An diese reiht sich Magnesium und sein Oxyd die Magnesia, welches in mancher Beziehung sich aber anderen Metallen ähnlicher zeigt, und daher in neuerer Zeit gewöhnlich zur Zinkgruppe gezählt wird. Andererseits zeigen die Bleisalze in Bezug auf Eigenschaften und auf Krystallform grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der Erdalkalien.

Die Erdalkalimetalle sind zweiwerthig; sie sind metallglänzend, haben ein specif. Gewicht von 1,5 bis 2,5, vielleicht auch höher; sie oxydiren sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an trockner Luft, zerlegen das Wasser leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, und verbinden sich mit Sauerstoff, Chlor und Schwefel beim Erhitzen unter Lichtentwickelung.

Die Oxyde $\overset{II}{M}O$ verbinden sich direct unter Wärmeentwickelung mit Wasser, die Oxydhydrate $\overset{II}{M}(OH)_2$ sind in Wasser löslich, aber weniger leicht als die Alkalihydrate; ihre Lösung reagirt alkalisch; sie neutralisiren auch die stärkeren Säuren vollständig; die neutralen Carbonate und die Phosphate und die wasserfreien Sulfate dieser Basen sind in Wasser unlöslich oder fast unlöslich; von den Carbonaten ist das Barytcarbonat das leichter lösliche, das Kalkcarbonat das am wenigsten lösliche; dagegen ist das Barytsulfat selbst in Säuren so gut wie unlöslich, dagegen das wasserhaltende Kalksulfat (Gyps) merkbar löslich; das kry-

---

[1]) J. f. techn. u. ökonom. Chem. *10*, S. 55. — [2]) Glocker's Grundr. d. Mineral. S. 548; Cortambert, N. Rep. Pharm. 1861, S. 468. — [3]) Dingl. pol. J. *194*, S. 88. — [4]) Elem. chemic. S. 1732.

stallisirte wasserhaltende Magnesiasulfat (mit 7 At. H_2O) sogar leicht löslich. Dagegen sind die wasserfreien Sulfate von Kalk und Magnesia schwierig löslich; sie lösen sich langsam in dem Maass als sie Krystallwasser aufnehmen. Die Strontiumverbindungen stehen in ihrem Verhalten zwischen den Baryt- und Kalkverbindungen.

Die Hydroxyde der Erdalkalien verlieren beim Glühen das Wasser, das Barythydrat sehr schwierig und unvollständig, das Magnesiahydrat schon bei mässiger Glühhitze; umgekehrt nimmt Bariumoxyd am leichtesten Wasser auf und unter starker Wärmeentwickelung; Strontian und Kalk nehmen das Wasser langsamer auf und unter minder lebhafter Reaction; Magnesia zeigt hier die geringste Verwandtschaft.

Die Carbonate zeigen in Bezug auf Abscheidung der Kohlensäure beim Glühen und Aufnahme der Kohlensäure durch die Oxyde ein ähnliches Verhalten wie die Hydroxyde bezüglich des Wassers. Auch andere Salze, welche leicht flüchtige oder zersetzbare Säuren (wie Salpetersäure u. a.) enthalten, werden beim Glühen zersetzt; Salze mit weniger flüchtigen oder mit beständigen Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) werden auch bei heftiger Glühhitze nicht zerlegt.

Die Haloïdverbindungen der Erdalkalimetalle wenn trocken werden durch Glühen nicht zersetzt; bei Gegenwart von Wasser zersetzen sich die Haloïde von Barium und Strontium auch nicht; die Calciumverbindungen nur zum kleinsten Theil; die Magnesiumhaloïde leicht schon unter der Glühhitze unter Bildung von Halogenwasserstoff und Magnesia.

Die Sulfide verhalten sich wie Sulfobasen; sie verbinden sich mit Sulfosäuren; sie reagiren alkalisch und sind in Wasser löslich; die Monosulfurete zersetzen sich dabei leicht unter Bildung von Hydroxyd und Sulfhydrin; Magnesiumsulfuret zerfällt dabei vollständig in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff.

Die Oxyde der Erdalkalien durch Wasserstoff zu reduciren, ist noch nicht gelungen, auch durch Kohle oder Kalium werden sie nur schwierig reducirt; leichter gelingt die Reduction der Chloride durch Glühen mit Kalium oder Natrium; nach Caron leichter durch Legirungen von Natrium mit Blei, Zinn, Wismuth oder Antimon (1 Thl. Natrium auf höchstens 2 Thle. Zinn u. s. w.); durch Aluminium, und unter Umständen durch Zinkdampf (Becketoff); leichter ist die Reduction der geschmolzenen Chloride durch Elektrolyse *). Nach Böttger werden die gesättigten Lösungen der Chloride auch durch Natriumamalgam zerlegt, wobei sich Chlornatrium neben Amalgam des Erdalkalimetalles bildet.

Die Reactionen der Erdalkalien, die Mittel sie einzeln und in Gemengen mit einander zu erkennen und zu trennen, ist bei den einzelnen Metallen besprochen (s. die einzelnen Artikel unter Barium, Calcium u. s. w.).

Zu den eigentlichen Erden wurden früher gezählt: die Oxyde von Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Cerium, Erbium, Didymium, Lanthanium, Yttrium und Thorium; zuweilen auch das Oxyd des Siliciums (Gmelin); Oxyde, welche wenige Eigenschaften gemein haben, Unlöslichkeit in Wasser, schwache basische Eigenschaften; die leichte Zersetzbarkeit vieler Salze durch Erhitzen für sich oder bei Gegenwart von Wasser; zum Theil die Verbindung der Sulfate mit Kalisulfat zu krystallisirbaren nicht leicht löslichen Doppelsalzen, welche in Wasser oder in gesättigter Kalisulfatlösung nicht oder wenig löslich sind.

Danach stehen dem Aluminiumoxyd, dem Typus der Erden, die Ceroxyde noch am nächsten; ihre Oxyde sind $\overset{VI}{M}_2O_3$; sie werden nicht oder kaum durch Kohle oder Kalium reducirt; leichter findet die Abscheidung der Metalle aus den Chloriden durch Elektrolyse oder durch Reduction mit Natrium statt. Die Metalle oxydiren sich kaum an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei Gegenwart von Feuchtigkeit; sie verbrennen aber in Sauerstoff erhitzt mit lebhaftem Glanz. Die Oxyde sind schwache Basen; die neutralen Salze sind zum Theil löslich, und die Lösungen reagiren sauer; sie bilden leicht zum Theil schon beim Kochen mit Wasser unlösliche basische Salze; die Doppelsalze der Sulfate mit schwefelsaurem Kali sind in Wasser oder in gesättigter Kalisulfatlösung wenig löslich. Die Eigenschaften und Trennung der Oxyde ist bei den einzelnen Artikeln beschrieben (vergl. Aluminium, Cerium, Didym u. s. w.).

Sonst zeigen diese Basen wesentliche Verschiedenheiten, indem manche die Zusammensetzung $\overset{II}{M}O$, manche vielleicht $\overset{IV}{M}O_2$, andere $\overset{VI}{M}_2O_3$ haben. Die früher sogenannten Erdmetalle werden daher jetzt verschiedenen Metallgruppen zugezählt.

*) Vergl. Frey, Ann. Ch. Pharm. *183*, S. 367.

Aluminium vierwerthig, oder als Doppelatom Al_2 sechswerthig gehört vielleicht zur Eisengruppe; Beryllium zweiwerthig schliesst sich der Magnesium-Zinkgruppe an; Cer, Lanthan, Erbium, Didym und Yttrium früher als zweiwerthig betrachtet sind nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich vierwerthig, oder als Doppelatom sechswerthig, bilden eine besondere Gruppe, die der Ceritmetalle. Zirkonium und Thorium sind wahrscheinlich vierwerthig, ihre Oxyde $\overset{IV}{M}O_2$. *Fg.*

Erden, absorbirende nannten die alten Chemiker die Kalk- und Schwererde, also die Erdalkalien zur Unterscheidung von den eigentlichen Erden.

Erden, alkalische und **Erden, eigentliche** s. Erden.

Erdharz syn. Asphalt.

Erdkastanien syn. Erdmandeln.

Erdkobalt syn. Asbolan s. Bd. I, S. 803. **Erdkobalt, brauner** und **gelber** syn. Kobaltocher. **E. grüner** ist erdiger Annabergit. **E. rother** ist erdiger Erythrin. **E. schwarzer** syn. Asbolan.

Erdkohle ist erdige Braunkohle.

Erdmandel. Die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus* (s. Bd. II, S. 914).

Erdmannit. Ein dunkelbraunes, glasglänzendes, in Splittern durchscheinendes Mineral von Stokoë im Langosundfjord bei Brevig in Norwegen, Körner und Blättchen bildend, enthält nach Blomstrand*) 31,85 Kieselsäure, 6,46 Kalkerde, 34,89 Oxyde des Lanthan und Cer, 11,71 Thonerde, 8,52 Eisenoxydul, 0,86 Manganoxydul, 1,43 Yttererde, 4,28 Wasser und Verlust. Ein ähnliches Mineral von Aaroë bei Brevig analysirten A. Michaelson u. Nobel**) mit nicht unerheblich abweichendem Resultate. *Kt.*

Erdmetalle s. Erden.

Erdnuss. Die Früchte von *Arachis hypogaea* (s. Bd. I, S. 716).

Erdöl, Steinöl, Bergöl, Petroleum, Naphtha. Nach Herodot wurde das Erdöl der Insel Zante, Pissasphaltum genannt, zum Einbalsamiren der Leichen gebraucht; Plutarch kennt den brennenden Erdölsee von Ekbatana, Plinius und Dioscorides bereits die Anwendung des Steinöls von Aggrigent zur Beleuchtung. Die hannoverschen Erdölquellen sind seit 500 Jahren, das Petroleum von Galizien, Baku und Rangoon seit Jahrhunderten bekannt, und in Amerika ist nach Höfer schon von einem vorindianischen Volke Steinöl bergmännisch gewonnen. Noch im Anfang dieses Jahrhunderts wurde 1 Liter des durch Eintauchen von wollenen Decken oder Abschöpfen mit flachen Löffeln gewonnenen Senecaöls in Pittsburg mit 19 Mark bezahlt, ein Preis, der bis 1843 auf 1 Mark herunterging. Die geringen Mengen des im Handel vorkommenden Erdöls wurden fast nur als Heilmittel (*Oleum petrae*), zu Wagenschmier u. dgl. verwendet. Als aber auf den Vorschlag von G. H. Bissel die unterirdischen Oeladern mittelst artesischer Brunnen anzuzapfen Drake bei Titusville am 27. August 1859 das erste Bohrloch von 22 m Tiefe niedergebracht hatte, das täglich 40 hl Oel im Werthe von 2200 M. lieferte, brach das Oelfieber los, welches seinen Höhepunkt erreichte, als im Februar 1861 Funk den ersten überfliessenden Brunnen erbohrte, der täglich 477, und bald darauf der „Philippswell" täglich sogar 4770 hl Oel gab. In Folge der gewaltig gesteigerten Production und des niedrigen Preises, verwendeten die Mineralölfabriken Nordamerikas dasselbe sofort als Rohmaterial zur Destillation von Leuchtöl und brachten dasselbe als Kerosin, Pittöl, Petroleum in den Handel. Da die Lampen inzwischen wesentlich verbessert waren, so wurde die Anwendung dieses neuen Leuchtstoffes auch in Europa bald allgemein. Ende 1859 wurde das erste Erdöl im Bezirk Enniskillen (Canada) erbohrt, 1861 die erste fliessende Quelle, die täglich 2000 Fässer Oel gab; ein anderes 86 m tiefes Bohrloch gab anfangs sogar einen 7 m hohen Strahl und jede Minute 8 Fässer Oel. In Galizien beschäftigten sich Lukasiewicz und Zeh in Lemberg seit 1848 mit der Reinigung und Gewinnung des dortigen Erdöls, Ropa genannt, aber erst die amerikanischen Oelfunde gaben auch dieser Erdölindustrie erhöhten Aufschwung [1]).

---

*) Pogg. Ann. *88*, S. 162. — **) J. pr. Chem. *90*, S. 109.

Erdöl: [1]) Dingl. pol. J. *228*, Heft 6. — [2]) Rapport géologique sur un gisément de petróle dans le Hanovre (Bruxelles 1872). — [3]) Die Petroleumindustrie Oesterreich-Deutschlands (Leipzig 1878). — [4]) Die Petroleumindustrie Nordamerikas (Wien 1877). — [5]) Compt.

Von den Erdölvorkommen in Deutschland versprechen namentlich die in der Provinz Hannover von grosser Bedeutung zu werden. Das im Alluvialsande bei Wieze liegende Petroleum schätzt Harper[2]) auf 5 Millionen Tonnen; bei Steinvörde, Hänigsen, Klein-Edesse ist der Boden mit Oel getränkt, bei Oedesse und Edemissen sammelt sich das Oel in kleinen Vertiefungen, im sogenannten Reitling bei Braunschweig und bei Oberg liefern im Jurathon stehende Bohrlöcher Oel, ein Bohrloch bei Oberg auch grosse Mengen brennbarer Gase. Bei Hordorf, Oelsburg, Sehnde, Hannover und Limmer tritt das Oel wieder an die Oberfläche. Bei Heide in Holstein ist eine 300 m mächtige Schicht weisser Kreide mit 13 Proc. Oel erschlossen, so dass hier mindestens 15 Millionen Tonnen Petroleum lagern. Im Elsass ist der miocäne Sand bei Hagenau, Lobsann, Pechelbronn und Schwabweiler mit Oel getränkt. Geringe Mengen finden sich am Tegernsee (seit 1430 St. Quirinsöl, besonders als Volksheilmittel verwendet) und im Taunus. Unbedeutend sind die Vorkommen in England, Frankreich und Italien, wichtig das in Galizien. Diese Oelzone erstreckt sich in einer Breite von etwa 20 km durch ganz Galizien hindurch bis westlich in Mähren und Schlesien, östlich in die Bukowina, Moldau und Walachei hinein. Hauptsammelplätze des Oels sind nach Strippelmann[3]) die Sandsteine und Conglomerate des neocomen Karpathensandsteins, dann die eocänen und miocänen Tertiärschichten. Weit geringer ist das Oelvorkommen an den südlichen Abhängen der Karpathen, welches sich durch Ungarn bis in die Marmaros hinzieht, ferner das in Tirol, Kroatien und Dalmatien. Wichtig sind dagegen wieder die Quellen auf der Insel Zante, in der Krim, Kaukasus, namentlich bei Baku; hier brennen auf der Insel Apscheron die heiligen Feuer (ausströmende Gase), und namentlich im Sommer springen bis 30 m hohe Oelfontänen. Bekannt sind ferner die Oelquellen in Birma (Rangoon), gering die Funde in Persien, auf Java, in Südaustralien und Centralafrika.

Amerika hat Erdöl auf Cuba, Trinidad und Barbados, in Mexiko, Peru und der argentinischen Provinz Jujuy; die reichen Oelquellen Nordamerikas gehören nach Höfer[4]) der paläozoischen Gruppe an. Die eigentliche Oelregion Pensyl-

---

rend. *82*, p. 949. — [6]) Compt. rend. *73*, p. 609; Monit. scientif. 1876, p. 1077. — [7]) Dt. chem. Ges. 1877, S. 229. — [8]) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. *15*, S. 206. — [9]) J. pr. Chem. [1] *4*, S. 1; *8*, S. 305. — [10]) Compt. rend. *81*, p. 967; Dt. chem. Ges. 1876, S. 60. — [11]) Schweigg. J. *59*, S. 19. — [12]) Americ. chem. 1871. *2*, p. 27; Jahresber. d. Chem. 1871, S. 1188; Chemic. and geolog. essays 1875, p. 168. — [13]) Wagner's J. 1875, S. 1059. — [14]) Zeitschr. f. Paraffinindustr. 1876, S. 70, 97. — [15]) Dingl. pol. J. *228*, Hft. 6. — [16]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1877, S. 29. — [17]) Dingl. pol. J. *229*, Hft. 1. — [18]) Ann. ch. phys. *8*, p. 566; Dingl. pol. J. *224*, S. 552. — [19]) Compt. rend. *67*, p. 1045; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 1026. — [20]) Chem. Centr. 1876, S. 606; Americ. chem. *7*, p. 97. — [21]) Crell's chem. Ann. *1*, S. 493. — [22]) Ebend. S. 32. — [23]) Ann. Ch. Pharm. *115*, S. 19. — [24]) Ann. ch. phys. [2] *4*, p. 314; *6*, p. 308; Pogg. Ann. *25*, S. 374. — [25]) J. pr. Chem. *21*, S. 93. — [26]) Dingl. pol. J. *172*, S. 392. — [27]) Schweigg. J. *29*, S. 374; *39*, S. 335. — [28]) Ebend. *57*, S. 243. — [29]) Ann. Ch. Pharm. *6*, S. 308. — [30]) J. pr. Chem. *70*, S. 300. — [31]) Repert. *55*, S. 15; *61*, S. 398. — [32]) Dingl. pol. J. *182*, S. 397. — [33]) Dt. chem. Ges. 1874, S. 361. — [34]) Monit. scientif. 1877, p. 295. — [35]) Dingl. pol. J. *169*, S. 123. — [36]) Pogg. Ann. *37*, S. 417. — [37]) Ann. Ch. Pharm. *23*, S. 261; *35*, S. 354. — [38]) Ebend. *113*, S. 151. — [39]) Ebend. *113*, S. 151, 169. — [40]) Bull. soc. d'encourag. 1876, p. 140. — [41]) Bull. soc. chim. *19*, p. 547; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 1092. — [42]) Wagner's J. 1863, S. 672. — [43]) Compt. rend. *67*, p. 1353; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 329. — [44]) J. pr. Chem. *94*, S. 420; Jahresber. d. Chem. 1865, S. 507. — [45]) Americ. chem. 1872, p. 411; 1876, p. 181, 293. — [46]) Ann. Ch. Pharm. *166*, S. 172; *177*, S. 311; Dt. chem. Ges. 1873, S. 74; Chem. News *23*, p. 253. — [47]) Dt. chem. Ges. 1876, S. 1604. — [48]) Jahresber. d. Chem. 1866, S. 572. — [49]) Compt. rend. *66*, p. 442; *68*, p. 686; *69*, p. 175; Dingl. pol. J. *189*, S. 50; *192*, S. 204; *193*, S. 124; *195*, S. 209. — [50]) Dingl. pol. J. *229*, Hft. 1. — [51]) Dingl. pol. J. *183*, S. 244; *192*, S. 428. — [52]) Dingl. pol. J. *205*, S. 578; *207*, S. 262; Report on the quality of the kerosene oil (Newyork 1870); Report on petroleum (Newyork 1871). — [53]) Wagner's J. 1870, S. 707. — [54]) Dingl. pol. J. *192*, S. 261. — [55]) Dingl. pol. J. *195*, S. 379. — [56]) Wagner's J. 1866, S. 673. — [57]) Wagner's J. 1864, S. 675. — [58]) Chem. News 1867, p. 199. — [59]) Dingl. pol. J. *189*, S. 61. — [60]) Chem. Centr. 1871, S. 327. — [61]) Chem. News 1870, p. 87; Dingl. pol. J. *196*, S. 165. — [62]) Chem. News *21*, p. 2. — [63]) Dingl. pol. J. *202*, S. 301. — [64]) Chem. Centr. 1872, S. 234. — [65]) Compt. rend. *73*, p. 609. — [66]) Compt. rend. *62*, p. 43; Dingl. pol. J. *181*, S. 397. — [67]) Dingl. pol. J. *229*, Hft. 1. — [68]) Dingl. pol. J. *224*, S. 168; *225*, S. 506. — [69]) Dingl. pol. J. *184*, S. 362; *185*, S. 456; *201*, S. 165.

vaniens (Devon) ist ein schmaler 100 km langer Landstrich zwischen dem Eriesee und Pittsburg. Zwischen dem Eriesee und Huronsee liegen die technisch wichtigen Quellen Canadas; die südlich des Eriesees vorkommenden Oelquellen in Ohio, Westvirginien, Kentucky und Tenesse, sowie Californien sind weniger wichtig.

Nach Berthelot[5]) sollen sich im Innern der Erde aus Kohlensäure und Alkalimetallen Acetylüre bilden, daraus mit Wasserstoff Acetyl und dann Erdöl entstehen. Byasson[6]) u. Mendelejeff[7]) meinen, dass in Erdspalten Wasser eindringe und mit dem im Innern der Erde befindlichen glühenden Eisen, welches Kohlenstoff enthalte oder zu dem Kohlensäure hinzutrete, Erdöl gebildet werde. Dumas, Rose und Bunsen sehen das Erdöl als Condensationsproduct der im Steinsalz enthaltenen Kohlenwasserstoffe an. Fötterle lässt es aus bituminösen Schiefern entstehen, Hochstetter[8]) aus Steinkohlen, Gregory, Kobell[9]) u. A. durch unterirdische Verbrennungsvorgänge von Steinkohlen; Le Bell[10]) schliesst sich dieser Ansicht im Wesentlichen an. Reichenbach[11]) hält es für das Terpentinöl vorweltlicher Pinien. Hunt[12]) und Lesquereux halten das Erdöl für ein Product der langsamen Zersetzung von Algen, Windakiewicz für ein solches verschiedener Pflanzenreste, auch Baumstämme. Bertels[13]) hält dasselbe dagegen für ein Zersetzungsproduct von Molluscen, Müller[14]), Fraas u. A. nehmen hierzu verschiedene Thiere in Anspruch. Nach Höfer ist das Erdöl ausschliesslich aus thierischen Resten (Molluscen, Fische, Amphibien) durch langsame Destillation unter Mitwirkung der Erdwärme entstanden. Harper und Strippelmann führen aus, dass das Erdöl der Silur- und Devonformation nur thierischer, das aus der Kohle theils thierischer, theils pflanzlicher Abstammung sei, dass aber die jüngeren Formationen keine nennenswerthen Mengen liefern können. Strippelmann meint, dass diese Zersetzung unter Mitwirkung grösserer Erdwärme in grossen Tiefen noch jetzt vor sich gehe, dass aber das gebildete Erdöl durch Gascondensationen oder Capillarität in höher liegende Schichten aufsteige[15]).

Das Erdöl wird nur noch an wenigen Orten durch Schächte gewonnen, in Nordamerika ausschliesslich durch tiefe Bohrlöcher, deren Herstellung namentlich Höfer und Althans[16]) beschreiben; auch in Hannover, Galizien und Baku geht man mehr und mehr zum Bohrbetrieb über. Es ist bemerkenswerth, dass die früher so ergiebige, nördlich von Franklin gelegene obere Oelregion Pensylvaniens innerhalb zehn Jahren fast völlig erschöpft ist, dass nur noch die südlich gelegene untere Oelregion, die erst im October 1865 in Angriff genommen wurde, das sämmtliche von Pensylvanien ausgeführte Erdöl liefert. Auch die Quellen in Canada versiegen im Durchschnitt nach drei Jahren. Da das gesammte Erträgniss einer Quelle im Durchschnitt 10540 hl beträgt, 15 Proc. der Bohrungen in Pensylvanien aber resultatlos bleiben, so berechnet Höfer die Selbstkosten für 1 hl Rohöl zu 5,8 M. an der Quelle, nach dem Transport desselben mittelst eiserner Röhren stellt sich der Preis für den Unternehmer am Bahngeleise auf 6,5 M. oder für ein Fass (1 Barrel oder Fass = 159 l) auf 2,58 Dollar, so dass in den Jahren 1873 bis 1875, sowie in den ersten 7 Monaten des Jahres 1876 mit entschiedenem Verlust gearbeitet wurde. An ein dauerndes Sinken der Erdölpreise ist demnach nicht zu denken. Für Galizien ergiebt sich nach Strippelmann der Selbstkostenpreis von 100 kg Rohöl zu 6,1 Mark.

Hannover und Elsass liefern bis jetzt nur wenig Oel, Galizien jährlich etwa 100000 hl, die Kaukasusländer 1000000 hl, Ohio und Virginien (1875) nach Wrigley 280000 hl, Kentucky und Tennessee lieferten weniger. Canada gab 1870 454200 hl, 1875 317940 hl.

Die Production an Rohöl in Pensylvanien stieg von 1859 : 2000 Fass (zu 159 l) bis 1874 auf 10 Millionen Fass, betrug 1876 = 5 Millionen Fass; davon wurden exportirt im letzten Jahre etwa 3 Millionen Fass. Der Preis war 1859 = 20 Dollars für 1 Fass, er sank 1874 bis auf 1,29 Dollars.

Nach den neuesten Angaben lieferte im Jahre 1877 Pensylvanien 13135671, Westvirginien 172000, Kentucky und Tennessee 73000, Californien 73000 und Ohio mit Smiths-Ferry 55000 Fässer Rohöl; die Production hat sich demnach gehoben. Der Export an Petroleum aus den nordamerikanischen Staaten betrug in den ersten 3 Monaten des Jahres 1878 über 220 Millionen Liter; davon raffinirtes Oel = 191,6, Rohöl = 18,6, Naphtha = 9,1 Millionen Liter. — Ausführlichere Angaben über Gewinnung und Aufbewahrung des Erdöls macht F. Fischer[17]).

Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die aus den Erdölquellen entweichenden Gase[18]) haben nach Sadtler (1 von Cherrytree, 2 von Burns, 3 von Leechburg, 4 von Harvey, 5 von Bloomfield) und Wurtz folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5
Kohlensäure	2,28	0,34	0,35	0,66	10,11
Kohlenoxyd	—	Spur	0,26	Spur	—
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	—	—	0,56	—	2,94
Sumpfgas (CH_4)	60,27	75,44	89,65	80,11	82,41
Wasserstoff	22,50	6,10	4,79	13,50	—
Aethylwasserstoff (C_2H_6)	6,80	18,12	4,39	5,72	—
Propylwasserstoff (C_3H_8)	—	Spur	Spur	Spur	—
Sauerstoff	0,83	—	—	—	0,23
Stickstoff	7,32	—	—	—	4,31

Nach Fouqué[19]) gehören diese amerikanischen Gase sämmtlich der Reihe $C_n H_{2n+2}$ an; dieselben werden nach Smith[20]) u. Höfer vielfach zum Heizen für Dampfmaschinen, Hohöfen u. dgl. verwendet.

Das Erdöl selbst ist eine dünnflüssige bis butterartige, wasserklare bis schwarze Flüssigkeit, häufig mit einem blauen Schiller, deren specif. Gewicht meist zwischen 0,8 und 0,96 schwankt.

Die älteren Untersuchungen beschränkten sich meist auf Feststellung der Farbe, des specif. Gewichtes, des Siedepunktes u. dgl., so dass hier nur darauf verwiesen werden kann. Es wurde z. B. untersucht das ungarische Erdöl von Winterl[21]) (1788), der in demselben Borsäure fand, das galizische von Martinowich[22]), dann von Pebal[23]), das Amianoöl von Saussure[24]), dann von Pelletier und Walter[25]), die durch Destillation aus demselben Naphthen C_8H_{16} und Naphthol $C_{12}H_{12}$ abschieden, Tegernseeöl von Buchner[26]) und Kobell, persisches von Thomson[27]), Unverdorben[28]), Blanchet u. Sell[29]), während Gregory und Warren de la Rue[30]) das Oel aus Rangoon untersuchten. Torosiewicz[31]) untersuchte in ähnlicher Weise Truskawicer-Oel, Vohl[32]) ostindisches, Bizio[33]) afrikanisches, Buchner walachisches, Weil[34]) ägyptisches, Bolley[35]) canadisches, Hess[36]) Oel aus Baku.

Nach Boussingault[37]) enthält das Oel von Bechelbronn Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n-2}$, das Petrolen entspricht der Formel C_9H_{16}; Blanchet und Sell, Pelletier und Walter fanden bei ihren Untersuchungen Verbindungen C_nH_{2n} und $C_n H_{2n+2}$, Warren de la Rue und Müller $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n+1}$. Das Oel aus Sehnde entspricht nach Bussenius'[38]) und nach Eisenstuck's[39]) späteren Versuchen C_nH_{2n}, welch Letzterer die Verbindungen C_6H_{12}, C_7H_{14}, C_8H_{16} und C_9H_{18} fand. Nach den Untersuchungen von Uelsmann mit den von Eisenstuck hergestellten Producten entsprechen dieselben aber der Reihe $C_n H_{2n+2}$. Bussenius stellte aus den zwischen 90° und 140° siedenden Producten angeblich ein Trinitropetrol $C_8H_7(NO_2)_3$ her, nach Eisenstuck ein Gemenge vorwiegend von $C_9H_7(NO_2)_3$ und $C_8H_7(NO_2)_3$. Durch Reduction mit Schwefelammonium erhielt Bussenius $C_8H_7(NO_2)_2 . NO_2$, Eisenstuck ausserdem eine gelbe Aminbase, deren Zusammensetzung noch zweifelhaft ist.

Nach Le Bell[40]) besteht das Steinöl des Niederrheins aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylenreihe; Joffre[41]) fand im Erdöl von Bruxière la Grue und Cordesse Kohlenwasserstoffe, die von Schwefelsäure absorbirt wurden der Reihe $C_n H_{2n}$ und nicht davon gelöste der Reihe $C_n H_{2n+2}$, namentlich von C_8H_{18} bis $C_{17}H_{36}$. In dem pensylvanischen Erdöl fand Warren C_6H_{14}, Pelouze und Cahours[42]) als flüchtigsten Bestandtheil C_5H_{12}, Lefèbvre[43]) C_4H_{10} und C_3H_8, Ronalds[44]) C_3H_8 und C_2H_6.

Nach den Untersuchungen von Chandler[45]) und Schorlemmer[46]) enthält das Oel folgende Kohlenwasserstoffe:

Namen	Formel	Siedepunkte	Specif. Gewicht
Methan (Sumpfgas)	CH_4	Gas	0,559
Aethan	C_2H_6	„	1,036
Propan	C_3H_8	„	—
Butan	C_4H_{10}	1°	0,600
Pentan	C_5H_{12}	30 *)	0,628

*) Nach Schorlemmer = 38°.

Namen	Formel	Siede-punkte	Specif. Gewicht
Hexan	C_6H_{14}	69	0,668
Heptan	C_7H_{16}	97,5	0,699
Octan	C_8H_{18}	125	0,703
Nonan	C_9H_{20}	136	0,741
Dekan	$C_{10}H_{22}$	158	0,770
Endekan	$C_{11}H_{24}$	182	0,765
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	198	0,776
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	216	0,792
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	238	—
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	258	—
	$C_{18}H_{38}$	—	—
	$C_{20}H_{42}$	—	—
	$C_{23}H_{48}$	—	—
	$C_{25}H_{52}$	—	—
Paraffin	$C_{27}H_{56}$	—	—
Paraffin	$C_{30}H_{62}$	370	—

Namen	Formel	Siede-punkte	Specif. Gewicht
Aethylen	C_2H_4	Gas	0,978
Propylen	C_3H_6	— 18°	—
Butylen	C_4H_8	+ 3	—
Amylen	C_5H_{10}	35	0,663
Hexylen	C_6H_{12}	69	—
Heptylen	C_7H_{14}	95	—
Octylen	C_8H_{16}	104	—
Nonylen	C_9H_{18}	140	—
Dekatylen	$C_{10}H_{20}$	160	—
Endekatylen	$C_{11}H_{22}$	195	0,782
Dodekatylen	$C_{12}H_{24}$	216	—
Dekatritylen	$C_{13}H_{26}$	235	0,791
Ceten	$C_{16}H_{32}$	275	—
?	$C_{20}H_{40}$	—	—
Ceroten	$C_{27}H_{55}$	—	—
Melen	$C_{30}H_{60}$	375	—

Hemilian[47]) hat ferner aus dem pensylvanischen Erdöl einen über 300° schmelzenden Kohlenwasserstoff, Petrocen $C_{32}H_{22}$ abgeschieden, Röttger[48]) aus dem zwischen 55° und 65° siedenden Antheil einen weissen Körper $C_5H_{10}SO_3$. Leitet man die Dämpfe leichtsiedender Steinöle durch glühende Röhren, so erhält man nach Prunier Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}.

Durch fractionirte Destillation des amerikanischen Rohöls erhält man im Durchschnitt folgende Producte:

	Procent	Siedepunkte	Specif. Gewicht
Cymogen	—	—	—
Rhigolen	—	— 18°	0,625
Gasolin	1,5	— 49°	0,665
Naphtha	10	82° bis 150°	0,706 bis 0,742
Benzin	4	—	—
Kerosen	55	— 176°	0,804
Paraffinöl	19,5	300°	0,85 bis 0,88
Rückstand und Verlust	10	—	—

Andere von Bolley, Jacobi, Saint-Claire Deville[49]), Vohl, Weil und Wiederhold ausgeführte Destillationsversuche zeigen, dass der Procentgehalt der

Rohöle an diesen Producten sehr verschieden ist. Die jetzt in Nordamerika gebräuchlichen Apparate werden namentlich von Höfer beschrieben. Die Destillationsproducte werden zunächst mit Schwefelsäure, dann mit Alkalien behandelt, schliesslich auch wohl gebleicht. Bezüglich der Einzelheiten muss auf eine Zusammenstellung von Fischer[50]) verwiesen werden.

Die wichtigste Verwendung des gereinigten Erdöls ist die zur Beleuchtung in mannigfach construirten Lampen. Da nach Chandler das Oel in den gebräuchlichen Petroleumlampen bis 38° warm werden kann, so sollte kein Oel als Leuchtöl zugelassen werden, welches schon unter 45° bis 50° brennbare Dämpfe entwickelt.

Wie wenig die im Handel vorkommenden Leuchtöle dieser Anforderung entsprechen, zeigen die neuesten Untersuchungen von Weber der in Berlin käuflichen Lampenöle.

Petroleumsorte	Temperatur, bei der sich zuerst entzündliche Dünste zeigten	Temperatur, bei der das erwärmte Oel selbst sich entzündet
Franklin	23° bis 24°	34° bis 35°
Standard	21°	33°
Brillant	21° bis 22°	33° bis 34°
Economy	23°	36°
Central	26°	38°
Metropolitan	25°	37° bis 38°
Hudson	23° bis 24°	36°
Imperial	20° bis 21°	31° bis 32°
Sunlight	23°	35° bis 36°
Berliner Petroleum	23° bis 23 1/5°	36° bis 37°
Kaiseröl	47° bis 48°	58° bis 60°

Apparate und Vorrichtungen zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher Erdöl brennbare Dämpfe entwickelt, sind beschrieben von Attfield[51]), Chandler[52]), Ernecke[53]), Hutton[54]), Jacobi[55]), Kuckla[56]), Parrish[57]), Peckham[58]), Peltzer[59]) und Weise[60]); Calvert[61]) und Paul[62]) machen auf dabei zu beobachtende Vorsichtsmassregeln aufmerksam. Weide[63]) und Meusel[64]) bestimmen statt dessen die Menge der beim Erwärmen der Probe entwickelten Gase, Byasson[65]), Salleron und Urbain[66]) die Dampfspannung.

Auch die leichter siedenden Producte des Erdöls, Gasolen, Naphtha, Ligroïn werden oft zur Beleuchtung verwendet, indem sie theils in eigenthümlich construirten Lampen verbrannt, theils aber zur Sättigung von atmosphärischer Luft oder Wasserstoff mit leuchtenden Stoffen verwendet werden. Zur Herstellung von Leuchtgas in Retorten verwendet man Rohpetroleum, meist aber die zu anderen Zwecken weniger gut verwendbaren schwerer flüchtigen Oele und die bei der Rectification erhaltenen Rückstände.

Erdöl dient ferner zu Heizungszwecken in den bekannten Petroleumkochern, selbst für Dampfkessel, Hohöfen u. dgl. Für letztere Zwecke wird dasselbe nur in den Petroleumgegenden selbst mit Vortheil verwendet werden können[67]).

Das durch Pumpen verdichtete, bei 0° siedende Cymogen dient zur Herstellung von künstlichem Eis[68]), das bei 18° siedende Rhigolen oder Rhyolan als Anästheticum, Naphtha (Petroleumäther, Canadol) zum Ausziehen von Fetten und fetten Oelen[69]), Benzin zu Fleckwasser, Farben und Firnissen, die hochsiedenden Oele (Vulcanöl, Vaseline, Valvoline) namentlich als Schmieröle.

F. F.

Erdpech syn. Asphalt (s. Bd. I, S 822).

Erdrauch und **Erdrauchsäure** s. *Fumaria* und Fumarsäure.

Erdsalz ist Steinsalz, welches Efflorescenzen auf der Erdoberfläche bildet.

Erdschierling syn. Conium s. Bd. II, S. 791.

Erdwachs syn. Ozokerit.

Eremacausie (von ἠρεμα, langsam und καῦσις, Verbrennung) nennt Liebig die Verwesung.

Eremit syn. Monacit.

Ergotin, Ergotinin, Ergotinsäure s. unter Mutterkorn.

Ericineen. Eine grosse Anzahl der hierher gehörenden Pflanzen ist in Rochleder's Laboratorium untersucht, namentlich *Erica vulgaris* (*Calluna vulg.* s. d. A.), *Rhododendron ferrugineum*, *Arctostaphylos Uva ursi*, *Ledum palustre* u. a. (s. d. betreff. Art.). Diese Pflanzen enthalten [1]) Gerbsäuren von der allgemeinen Formel $C_{14}H_{12}O_n$ (Gallussäure, Callutann-, Rhodotannsäure, Leditannsäure, Eritannsäure), welche meistens die Eisenoxydsalze grün färben; sie enthalten ferner einen indifferenten Körper, das Ericolin (s. d. Art.), und ein ätherisches Oel, ferner Fett, Wachs, pectinartige Körper, vielleicht auch Citronsäure, die wenigstens in *Ledum palustre* nachgewiesen ist. Nach Uloth [2]) geben die wässerigen Extracte dieser Pflanze, welche das Eisenoxyd grün färben, bei der trocknen Destillation meistens Pyrocatechin und Ericinon (s. d. Art.).

Röthe [3]) untersuchte *Erica carnea* und fand in der lufttrocknen Pflanze im Juni 48,8 Proc. Wasser; die getrocknete Pflanze gab 2,66 Asche (1). Hruschauer [4]) untersuchte die Asche von *Erica herbacea*, welche auf glimmerschieferartigem Gneis (2), und solche, die auf Uebergangskalk (3) gewachsen war; die getrocknete Pflanze von Gneis gab 1,31, die vom Kalkgebirge 0,84 Proc. Asche. Die Asche enthielt in 100 Thln.:

	1	2	3		1	2	3
Kali	21,9	14,1	34,0	Schwefels. Kalk	—	4,4	3,6
Natron	1,4	9,5	0,5	Phosphorsäure	5,4	21,4	11,5
Kalk	32,1	31,0	25,6	Schwefelsäure	5,4	—	—
Magnesia	14,3	15,5	11,4	Kieselsäure	12,4	8,0	7,0
Eisenoxyd	3,4	1,9	4,2	Chlornatrium	3,6	4,0	2,1

Die Untersuchung von *Erica vulgaris* s. *Calluna vulgaris*. *Fg.*

Ericinol s. unter Ericolin.

Ericinon. Ein durch trockne Destillation des wässerigen Extracts verschiedener Ericineen von Uloth [1]) erhaltener Körper; nach ihm $C_{24}H_{24}O_9$; er bildet sich neben Brenzcatechin bei der trocknen Destillation des Extracts von *Calluna vulgaris*, *Vaccinium Myrtillus*, *Pyrola umbellata*, *Arbutus Uva ursi*, *Rhododendron ferrugineum* und anderen Ericineen; Hesse [2]) vermuthete, dass dieser Körper identisch sei mit Hydrochinon, wogegen Zwenger [3]) beide für nach Eigenschaften und Zusammensetzung bestimmt verschiedene Körper hielt; später zeigten Zwenger und Himmelmann [4]), dass die Unterschiede nur davon herrührten, dass das Ericinon ausserordentlich schwierig zu reinigen ist, dass es aber vollkommen gereinigt in jeder Beziehung identisch mit Hydrochinon (s. Bd. II, S. 558) sei. *Fg.*

Ericolin [1]). Ein Glucosid, im Kraut von *Ledum palustre*, von *Calluna vulgaris*, *Erica herbacea*, *Arctostaphylos uva ursi* und *Rhododendron ferrugineum* vorkommend, von Rochleder entdeckt. Formel $C_{34}H_{56}O_{21}$. Es wird aus dem wässerigen Decoct der Blätter und Zweige von *Ledum palustre* dargestellt, indem die Abkochung zuerst mit Bleiessig gefällt und dann zum Sieden erhitzt wird; das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, und nach Abscheidung des Schwefelbleies zum Extract verdampft, aus welchem dann durch ein Gemenge von Aether und Weingeist Ericolin gelöst wird.

Bei der Darstellung von Arbutin aus *Arbutus uva ursi* findet sich Ericolin in der Mutterlauge.

Das Ericolin ist eine braune klebende intensiv bitter schmeckende Masse, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Zucker und

Ericinol $C_{10}H_{16}O$, ein farbloses flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch, das sich an der Luft schnell färbt.

Ericinol kann auch aus dem wässerigen Extract der verschiedenen zu den Ericineen gehörenden Pflanzen nach dem Ausfällen mit Bleiessig durch Kochen mit Säuren erhalten werden. Nach Kawalier bildet es sich auch durch Zersetzung von Pinipikrin mit Säuren [2]). Willigk [3]) hielt Ericinol für identisch mit dem aus *Ledum palustre* durch Destillation mit Wasser erhaltenen ätherischen Oel. *Fg.*

Ericineen: [1]) Rochleder, Wien. Acad. Ber. *9*, S. 310; Ann. Ch. Pharm. *84*, S. 368; J. pr. Chem. *58*, S. 213. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 215; Chem. Centralbl. 1859, S. 837. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 118. — [4]) Ebend. *59*, S. 201.

Ericinon: [1]) Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 121. — [2]) Ebend. *114*, S. 301. — [3]) Ebend. *115*, S. 108. — [4]) Ebend. *129*, S. 204.

Ericolin: [1]) Rochleder u. Schwarz, Wien. Acad. Ber. *9*, S. 308; *11*, S. 371; Ann. Ch. Pharm. *84*, S. 366; Kawalier, Wien. Acad. Ber. *9*, S. 3. — [2]) Kawalier, Wien. Acad. Ber. *11*, S. 344; Ann. Ch. Pharm. *88*, S. 366. — [3]) Wien. Acad. Ber. *9*, S. 305.

Erinit syn. Chalkophyllit und Bol von Antrim in Schottland.

Eriophorum. *E. vaginatum*, Wiesenwolle oder Wollgras enthält nach Sprengel*) Gerbsäure, Wachs, Harz u. s. w., und 2,01 Proc. Asche (1). Witting**) fand in 100 Thln. der Pflanze 57,1 Wasser, 41,6 organische Substanz und 1,2 Asche (2); von dieser waren 47,4 in Wasser, dann 32,0 in Salpetersäure löslich, und 20,5 (Kieselsäure) in beiden Flüssigkeiten unlöslich. Die Asche enthält in 100 Thln:

	1	2		1	2
Kali	10,9	28,5	Eisenoxyd	3,3	3,9
Natron	9,8	1,1	Manganoxyd	2,5	3,7
Kalk	12,6	10,5	Kieselsäure	51,1	32,3
Magnesia	5,4	4,4	Schwefelsäure	2,1	2,2
Chlorkalium	—	0,3	Phosphorsäure	0,3	6,1
Chlornatrium	—	2,4	Kohlensäure	—	4,6

Eritannsäure ist nach Kuberth***) ein Bestandtheil der *Erica herbacea* L.; ihre Formel ist $C_{14}H_{16}O_7$; sie färbt die Eisenoxydsalze grün, wird durch Schwefelsäure zersetzt und giebt einen gelben Farbstoff, das Erixanthin; in alkalischen Lösungen färbt sie sich an der Luft schnell braun durch Oxydation. Eine weitere Untersuchung fehlt. *Fg.*

Erixanthin s. Eritannsäure.

Erlangerblau ist unreines Berlinerblau.

Erle, *Alnus glutinosa.* Das Holz auf der frischen Schnittfläche hellgelb wird an der Luft rothbraun; es enthält einen farbigen Gerbstoff [1]), den Erlenfarbstoff, eine rothbraune Masse $C_{27}H_{28}O_{11}$, löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzin; er fällt Eisenchlorid grün, Kupferoxyd braun; das Bleisalz $= C_{27}H_{26}O_{11} . Pb$; das Silbersalz $= C_{27}H_{26}O_{11} . Ag_2$.

Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet sich Zucker und Erlenroth, ein rothbrauner harzartiger Absatz $C_{23}H_{20}O_7 + H_2O$; es ist unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol; es löst sich leicht in wässerigen Alkalien; die hellrothbraune Lösung wird durch Säuren gefällt.

Der Erlenfarbstoff giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure, Phloroglucin und Essigsäure.

Das Harz [2]) enthält 0,32 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln.: 9,4 Kali, 37,8 Kalk, 4,7 Magnesia, 1,9 Thonerde, 4,6 Manganoxyd, 5,6 Eisenphosphat, 26,0 Schwefelsäure, 6,0 Kieselerde, 4,5 Chlor.

Das Laub [3]) enthält nicht Salicin oder Populin; es enthält Gerbstoff und giebt 6,1 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln: 17,6 Kali, 3,6 Natron, 46,5 Kalk, 8,1 Magnesia, 1,0 Thonerde, 3,5 Eisenoxyd, 0,6 Manganoxyd, 9,6 Kieselerde, 4,0 Phosphorsäure, 3,1 Schwefelsäure und 1,4 Chlor.

Die Erlenrinde enthält einen Gerbstoff, der essigsaures Eisenoxydul bläulichroth, Eisenvitriol olivengrün fällt, durch Leim, aber nicht durch Brechweinsteinlösung gefällt wird [4]). *Fg.*

Ernährungsgesetze, thierische. Aus unorganischen Verbindungen, welche sie der Luft und dem Boden entnehmen, bauen die Pflanzen organische Stoffe auf, indem sie ihre Substanz vermehren. Durch die Aufnahme der von der Pflanze gebildeten Stoffe wachsen und erhalten sich die Thiere, in deren Körper die organischen Verbindungen wieder völlig oder nahezu zu unorganischen zerfallen. An den Zerfall und die Oxydation organischer Verbindungen im organisirten Thierkörper, mit welchen Processen jedoch innerhalb gewisser Grenzen auch die Bildung von dem Thiere eigenthümlichen Substanzen Hand in Hand geht, sind die Lebenserscheinungen geknüpft. Die beständige Aufnahme der zur Erhaltung des Lebens nöthigen Stoffe, deren Verwendung und Verbrauch im Thierkörper nennt man Ernährung. Zweck der Ernährung ist die Erhaltung der gesammten Gebilde, die den Thierkörper zusammensetzen, auf einem bestimmten zu deren Functionen geeigneten stofflichen Bestande.

---

*) J. pr. Chem. *69*, S. 149. — **) J. f. techn. u. ökonom. Chem. *8*, S. 278. — ***) Wien. Acad. Ber. *9*, S. 310; J. pr. Chem. *58*, S. 214.

Erle: [1]) Dreykorn u. Reichardt, Dingl. pol. J. *195*, S. 157. — [2]) Sprengel, J. f. techn. u. ök. Chem. *13*, S. 388. — [3]) Sprengel, Ebend. *8*, S. 11. — [4]) Stenhouse, Pharm. Centralbl. 1848, S. 852.

Der menschliche Körper wie der der höheren Thiere überhaupt besteht aus einem festen in seinen einzelnen Theilen beweglichen Gerüste, dem Skelete, an welches sich in vielfacher Gestaltung und Richtung die zur Bewegung dienenden Muskeln ansetzen; ein Haupttheil des Skelets umschliesst die zur Verarbeitung der durch besondere Organe empfangenen Sinneseindrücke und zur Hervorrufung der Muskelbewegung dienenden Organe. Neben diesen Theilen enthält der Körper noch besondere Apparate zur Aufnahme und Resorption der Nahrung und zur Entfernung der verschiedenen Zersetzungsproducte, sowie zur Fortpflanzung, während alle Theile unter sich in einem vielfach verzweigten Röhrensystem, den Blut- und Lymphgefässen, durch Blut und Lymphe in steter Wechselbeziehung gehalten werden.

Die einzelnen Organgruppen des menschlichen Körpers vertheilen sich in folgenden Gewichtsmengen, das Körpergewicht selbst zu 100 gesetzt (E. Bischoff):

	Mann, 33 J. alt (70 kg)	Weib, 22 J. alt (56 kg)
Skelet	15,9	15,1
Muskeln	41,8	35,8
Eingeweide	8,9	10,6
Gehirn und Rückenmark	1,9	2,1
Blut	7,3	—
Fettgewebe	18,2	28,2
Haut	6,9	5,7

In den Organen gehen, wie bereits erwähnt, fortwährend Zersetzungen und Oxydationen vor sich. Da der Thierkörper nicht gleich der Pflanze die Fähigkeit besitzt, organische Stoffe aus anorganischen zu bilden, so muss, wenn Nichts zugeführt wird, der Bestand der Körpertheile abnehmen.

Für den menschlichen Körper existiren keine genaueren Vergleiche über die Abnahme der Körpertheile beim Hunger; dagegen sind sorgfältige vergleichende Gewichtsbestimmungen bei der Katze ausgeführt (Voit*). Die Veränderungen des Körperbestandes nach einem 13tägigen Hunger ist hiernach, das Anfangsgewicht des hungernden Thieres (3,10 kg) = 100 gesetzt:

	Vor dem Hunger	Nach dem Hunger	Verlust in 13 Tagen	Betheiligung am Verluste in Proc.	100 Verlust bestehen aus
1) Knochen	13	11	2	14	5
2) Muskeln	45	31	14	30	42
3) Eingeweide	5	3	2	41	6
4) Darm	4	3	1	18	2
5) Gehirn und Rückenmark	1	1	—	—	—
6) Blut	4	3	1	27	4
7) Fettgewebe	9	1	8	97	26
8) Haut mit Haaren	14	11	3	21	9
9) Rest	5	3	2	37	6
	100	67	33		100

Die verschiedenen Organe betheiligen sich somit nicht in gleicher Weise an dem Verluste beim Hunger; die hierbei für den Körper zu Grunde gegangenen Substanzen stammen nur aus wenigen Organgruppen.

Beim Hunger verliert der Körper an Gewicht, und dessen Gewichtsabnahme erklärt sich aus dem Verluste, den die einzelnen Gebilde, insbesondere Muskeln und Fettgewebe, erleiden.

Die Organe des Thierkörpers enthalten ein Gemenge von näher charakterisirbaren Stoffen in einem eigenthümlichen unbekannten Zusammenhange, der mit dem Worte „Organisation“ bezeichnet werden muss. Die eigentliche Grundlage des Körpers und seiner Theile bilden Wasser, Eiweissstoffe, Neutralfette, geringe Mengen von Kohlehydraten und unverbrennliche Bestandtheile oder Asche. In

*) Die in diesem Artikel citirten Arbeiten sind zum grössten Theile enthalten in der von Pettenkofer u. Voit herausgegebenen „Zeitschrift für Biologie“ 1. bis 14. Jahrgang, 1865 bis 1878.

geringen Mengen sind noch eine Anzahl von Substanzen im Körper vorhanden, die als intermediäre Bildungs- oder Zerfallsproducte den genannten entstammen und daher bei den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden können.

Auf die einzelnen Organe des menschlichen Körpers vertheilen sich jene Stoffe in Procenten (nach Zaleski, Voit und A. zusammengestellt):

	Knochen	Muskel	Leber	Gehirn	Blut	Fettgewebe
Wasser	33	74	71	76	78	10
Eiweissstoffe . .	16	21	21	11	21	3
Fett	13	4	7	11	0	87
Asche	38	1	1	2	1	0
	100	100	100	100	100	100

Nach den oben erwähnten Angaben Bischoff's berechnet, besteht sonach der erwachsene Mensch:

Organe	Wasser	Eiweiss- und Extractivstoffe	Fett	Asche
15,9 Knochen	5,2	1,6	2,1	7,0
41,8 Muskeln	30,9	8,6	1,8	0,5
8,9 Eingeweide . . .	6,4	1,8	0,6	0,1
1,9 Gehirn etc. . . .	1,4	0,2	0,2	0,1
7,3 Blut	5,7	1,5	—	0,1
18,2 Fettgewebe . . .	1,8	0,5	15,9	—
6,0 Rest	4,4	1,2	0,3	0,1
100,0 Mensch	55,8	15,4	20,9	7,9

Die Zusammensetzung der Organe eines verhungerten Thieres, mit Ausnahme des Fettgewebes, bleibt nahezu die gleiche wie normal; nur ist das verhungerte Thier bedeutend fettärmer als das gefütterte. Da beim Hunger jedoch das absolute Gewicht der Organe, insbesondere der Muskeln und des Fettgewebes, sich vermindert, so folgt, dass der Körper bei mangelnder Zufuhr von Substanzen von den sämmtlichen oben genannten Bestandtheilen, namentlich aber Eiweiss und Fett, verliert.

Das Gleiche geht aus der Betrachtung der vom Körper ausgeschiedenen Zersetzungsproducte und deren Quantität beim Hunger (Bidder u. Schmidt, Voit) hervor.

Um den Verlust jener den Körper zusammensetzenden Stoffe zu verhüten, müssen sie demselben von aussen beständig zugeführt werden. Die Frage der Ernährung ist also, wie und mit welchen relativen Mengen der Stoffe der Bestand des Körpers erhalten oder ein gewünschter Bestand desselben erreicht werden kann.

Diese Frage ist selbstverständlich nicht durch die Bestimmung der Körperbestandtheile bei verschiedenen Quantitäten der Zufuhr zu beantworten; dagegen gestattet die quantitative Betrachtung der Zersetzungsvorgänge im Körper und der Ausscheidung der Zersetzungsproducte, die im Harn und Koth und in der Athemluft geschieht, im Vergleiche mit der Zufuhr, den Einfluss der letzteren auf den Körper und seinen Bestand festzustellen. Es erscheint zweckmässig, die Wirkung der genannten Stoffe nach ihrer Aufnahme in den Körper gesondert zu studiren und hierbei mit dem Zerfalle der Eiweissstoffe im Thiere zu beginnen.

Beim Hunger verliert der Körper Eiweiss, indem dasselbe zerfällt und insbesondere stickstoffhaltige Zerfallsproducte liefert, welche für den Körper nicht verwendbar alsbald ausgeschieden werden. Im Anfange werden hierbei innerhalb einer bestimmten Zeit (in 24 Stunden) grössere Eiweissmengen zerstört, als in späterer Hungerzeit; in der letzteren sinkt der Eiweisszerfall auf ein Minimum herab. In verschiedenen Hungerperioden eines und desselben Individuums jedoch kann der anfängliche Eiweissumsatz beim Hunger verschieden gross sein, während das Hungerminimum der späteren Tage hierbei annähernd gleich bleibt.

Durch zahlreiche Experimente ist dargethan (Voit), dass der Stickstoff des im Thierkörper zersetzten Eiweisses fast ausschliesslich im Harne, beim Menschen vorzüglich in Form von Harnstoff erscheint. Der nach Liebig's Methode bestimmte Harnstoff ist ein Maass für die Menge des im Körper zerstörten Eiweisses.

Ein und derselbe Organismus — zu Voit's Experimenten wurde als das geeignetste Versuchsthier hauptsächlich der fleischfressende Hund verwendet — scheidet in mehreren Hungerreihen und in verschiedener Hungerdauer innerhalb 24 Stunden ganz differente Harnstoffmengen aus (Voit). Als Beispiel dient: Ein 35 kg schwerer Hund liefert im Tage zu verschiedenen Hungerzeiten Gramm Harnstoff:

	Hungerperiode			
Hungertag	I	II	III	IV
1.	60,1	26,5	15,3	13,8
2.	24,9	18,6	11,6	11,5
3.	19,1	15,7	11,6	10,2
4.	17,3	14,9	11,2	12,2
5.	12,3	14,8	12,5	12,1
6.	13,3	12,8	11,8	12,6
7.	12,5	12,9	—	11,3
8.	10,1	12,1	—	10,7
9.	—	11,9	—	10,6
10.	—	11,4	—	—

Die Summe der Harnstoffzahlen an den ersten 6 Tagen beträgt:

Hungerreihe	Harnstoffmenge	Vorausgehende Fütterung
I.	147,0	2500 g Fleisch
II.	103,3	1500 g „
III.	74,0	eiweissarmes Futter
IV.	72,4	eiweissarmes Futter

Die Ursache der verschiedenen Eiweisszersetzung in den ersten Tagen mehrerer Hungerreihen liegt in dem Körperzustande des Thieres, der durch die dem Hunger vorausgehende Fütterung erzeugt wurde.

Die Grösse der Eiweisszersetzung beim Hunger ist anfänglich durchaus nicht proportional der Abnahme des Eiweissreichthums im Körper.

Der etwa 35 kg schwere oben erwähnte Versuchshund hat an seinem Körper etwa 20 kg Muskeln und andere Weichtheile von der mittleren Zusammensetzung des Fleisches. Da beim Hunger namentlich das Fleisch Material für die Zersetzungen im Körper liefert und die verbrennliche Substanz des Fleisches fast ausschliesslich aus Eiweissstoffen und deren Derivaten besteht, so hat man sich gewöhnt, statt von Eiweissumsatz von Fleischumsatz zu sprechen; es ist aus verschiedenen Gründen zweckdienlich, diese Gewohnheit beizubehalten. Hierbei entsprechen nun 7,3 g Harnstoff ihrem Stickstoffgehalte nach einer Zersetzung von 100 g reinem Fleisch.

Für die oben angegebene I. Hungerreihe berechnet, erhält man beispielsweise an den einzelnen Tagen als Fleischumsatz und Fleischbestand des Körpers in Kilogrammen:

Hungertag	Fleischmasse im Körper	Fleisch-umsatz	Zerstörter Bruchtheil des Körperfleisches
Vor dem Hunger	20,00	2,49	$^1/_8$
1.	19,18	0,82	$^1/_{23}$
2.	18,84	0,34	$^1/_{55}$
3.	18,57	0,26	$^1/_{71}$
4.	18,34	0,24	$^1/_{76}$
5.	18,17	0,17	$^1/_{107}$
6.	17,99	0,18	$^1/_{99}$
7.	17,82	0,17	$^1/_{105}$
8.	17,68	0,14	$^1/_{128}$

Die Quantität von Fleisch resp. Eiweiss, welche beim Hunger nach einer vorausgehenden reichlichen Zufuhr im Körper zersetzt wird, nimmt in den ersten Hungertagen viel mehr ab, als die Menge des Körperfleisches; erst in den späteren Hungertagen, oder beim Hunger nach einer vorausgehenden ungenügenden Fütterung wird Fleischzersetzung und Abnahme der Körpermasse annähernd gleichmässig.

Die Menge des zersetzten Fleisches beträgt hierbei in 24 Stunden stets etwa 1 Proc. des im Körper vorhandenen Fleischbestandes.

Auf den Eiweissumsatz bei der Inanition wirken sonach zwei Momente wesentlich ein: 1) ein constant bleibendes Moment, welches insbesondere nach längerer Hungerzeit hervortritt und unter dessen Einfluss, wie Versuche an verschieden grossen Individuen zeigen, ein bestimmter kleinster Bruchtheil der Körpermasse zu Grunde geht; und 2) ein von der vorausgehenden Zufuhr abhängiges Moment, das — mit der letzteren wechselnd — eine höhere oder niedere Fleisch- (resp. Eiweiss-) Zersetzung im Körper bedingen kann, ohne dass dabei die eigentliche organisirte Körpermasse in den Zerfall gezogen wird.

Hat man den Umsatz des Eiweisses im Auge, so ist dieses in zwei verschiedenen Zuständen im Körper enthalten. Dasjenige Eiweiss, von dem, wie in späteren Hungertagen, stets nur ein geringer Bruchtheil zerfällt, bildet mit Wasser und den Aschebestandtheilen in verschiedenen Modificationen vorzugsweise die organisirten Gebilde des Körpers und wurde deshalb „Organeiweiss" genannt. Ausserdem findet sich aber im Körper noch ein Vorrath von gelöstem Eiweiss, welcher, von der Eiweisszufuhr abhängig, im Allgemeinen stets nur in geringerer Quantität vorhanden ist als das die Organe zusammensetzende Eiweiss, und bei mangelnder Zufuhr sich alsbald auf ein Minimum verringert. Da dieses Eiweiss während seiner Circulation durch die Organe in den histologischen Elementen derselben, den Zellen, die Bedingungen seines Zerfalls findet, so wurde es „circulirendes Eiweiss" genannt (Voit).

Die die organisirten Theile bildenden Eiweissstoffe sind also sehr beständig, die den lebenden Zellen im Körper zugeführten Eiweisslösungen dagegen sind leicht zersetzlich; direct bewiesen ist dies durch nicht interesselose Versuche. Wird frisches Blut eines Thieres in die Blutgefässe eines lebenden Individuums der gleichen Art transfundirt, so wird nicht mehr Harnstoff resp. Stickstoff ausgeschieden als ohne Transfusion; das im transfundirten Blute enthaltene Eiweiss — auch in grosser Menge in solcher Weise in den Körper eingeführt — wird also nicht zerstört, da es in einem lebenden Organe und den organisirten Blutkörperchen enthalten ist (Forster, Tschirjew). Wird jedoch, statt Blut, in Lösung befindliches Eiweiss (Blutserum, Hühnereiweiss) transfundirt, so zerfällt dieses alsbald im Körper, und dessen Stickstoff wird in Form von Harnstoff aus dem Körper ausgeschieden (Forster).

Da von dem Organeiweiss nur geringe Mengen unter die im Thierkörper herrschenden Bedingungen des Zerfalles gerathen, so würde selbst bei grösseren Aenderungen des Organbestandes eines Thieres die Eiweisszersetzung nahezu gleich bleiben. Aendert sich jedoch die Menge des circulirenden Eiweisses, welches als das den Zellen fortwährend zugeführte Ernährungsmaterial betrachtet werden muss, so ändert sich auch die Eiweisszersetzung im Thiere. Dadurch nun, dass die von aussen in den Körper aufgenommenen Substanzen sich dem Strome des Ernährungsmateriales beimischen, erklären sich die Erscheinungen der Eiweisszersetzung bei der Zufuhr derjenigen Stoffe, die als Bestandtheile des Thierkörpers erkannt wurden, und welche ebenso in der Nahrung des Thieres enthalten sind.

Aus diesem Grunde bewirkt daher im Allgemeinen jede Steigerung des Eiweissgenusses eine Vermehrung des Eiweissumsatzes.

Schon Lehmann fand an sich selbst in 24 Stunden:

1) bei stickstofffreier Kost . . . . . 15 g Harnstoff
2) bei vegetabilischer Kost (eiweissarm) . . . . . 22 g „
3) bei gemischter Kost . . . . . 32 g „
4) bei animalischer Kost (eiweissreich) . . . . . 53 g „

Aus den Versuchen Voit's am Hunde kann folgende Reihe zusammengestellt werden:

	Verzehrte Fleischmenge im Tage	Harnstoff im Tage
1.	176	27
2.	300	32
3.	500	40
4.	1000	77
5.	1500	106
6.	2000	144
7.	2500	173
8.	2660	181

Die Eiweisszersetzung im Körper geht jedoch nicht proportional der zugeführten Eiweissmenge. Bei der gleichen Eiweissquantität, die ein und dasselbe Individuum aufnimmt, kann innerhalb bestimmter Zeit in verschiedenen Perioden ein in seiner Grösse wechselnder Zerfall von Eiweiss stattfinden.

Ein Beispiel aus Voit's Versuchen am fleischfressenden Hunde mag dies erläutern:

Verzehrte Fleischmenge	Fleischumsatz	Veränderung des Körperfleisches	Fütterung vorher
1500	1599	— 99	2000 g Fleisch
1500	1467	+ 33	1500 g Fleisch mit Fett
1500	1267	+ 233	Hunger
1500	1186	+ 314	gemischtes Futter mit wenig Eiweiss und viel Fett

Wie in den ersten Hungertagen, so ist es auch hier wesentlich von der Art der einer Versuchsreihe vorausgehenden Fütterung abhängig, ob bei gleicher Zufuhr mehr oder weniger Eiweiss im Körper zerfällt, oder mit anderen Worten, ob ein Fleisch-Ansatz oder Abgabe vom Körper erfolgt. Sinkt man nach reichlicher Fütterung mit der Eiweisszufuhr, so wird mehr zersetzt als gereicht wurde; steigt man dagegen vom Hunger oder einer niederen Eiweisszufuhr zu einer höheren aufwärts, so wird weniger zersetzt als aufgenommen wurde.

Die Zersetzungsgrösse von Eiweiss im Körper zeigt so zu sagen die Tendenz, sich bei wechselnder Zufuhr stets der Grösse der letzteren zu nähern.

Dies tritt am deutlichsten zu Tage bei der Betrachtung des Eiweissumsatzes an mehreren auf einander folgenden Tagen, an welchen gleichbleibende Fleischmengen nach vorhergehender Fütterung mit mehr oder mit weniger Eiweiss von einem Thiere verzehrt wurden (Voit):

Im Tage aufgenommene Fleischmenge . . .	1800	1000
Fütterung vorher mit Fleisch	600	1500
Fleischumsatz hierbei:		
Tag vorher	600	1500
1. Tag	1511	1153
2. „	1718	1086
3. „	1718	1088
4. „	1771	1080
5. „	1797	1027

Selbstverständlich ist hiernach auch, dass bei Zufuhr von Eiweiss die Grösse des Umsatzes nicht im Verhältniss zu der im Körper enthaltenen Gesammteiweissmenge steht.

Wie beim Hunger, so ist es also auch bei der Zufuhr von Eiweiss: die organisirten Gebilde des Körpers bestehen aus stabilen Verbindungen, die nur in geringem Grade die Bedingungen des Zerfalles finden. Sie werden aber im lebenden Organismus beständig von gelöstem Ernährungsmaterial umflossen, aus dem sie Stoffe schöpfen und verarbeiten. Je mehr Eiweiss solcher Weise den Organen zugeführt wird, desto grösser ist in ihnen die Zersetzung desselben.

Durch die Zufuhr wird also ein bestimmter Körperzustand, ein bestimmtes Verhältniss des gelösten circulirenden Eiweissstromes zu der Organmasse hergestellt. Soll dieser Zustand erhalten werden, so muss ebenso viel Eiweiss in den Körper aufgenommen werden, als in demselben eben zerfällt, d. h. es muss ein Gleichgewicht in der Aufnahme und Zersetzung von Eiweiss bestehen. Wird nun mehr Eiweiss aufgenommen, so wird ein neuer Körperzustand geschaffen, der wiederum auch mit mehr Eiweiss erhalten werden muss. Wird weniger gereicht, so sinkt die Menge des Ernährungsvorrathes im Körper, bis er mit der Mindereinnahme im Gleichgewicht steht. In allen Fällen aber wird hierbei die eigentliche Organmasse kaum geändert.

Diese Sätze stimmen mit der bekannten Erfahrung überein, dass selbst grosse Schwankungen im Speisegenusse, sofern sie nicht zu häufig wiederkehren oder die Function der Verdauungsorgane stören, ohne Nachtheil ertragen werden können.

Das Maximum einer Ansammlung von leicht zersetzlichem Eiweisse im Körper ist abhängig von der Fähigkeit des Darmes, Eiweiss zu verdauen und zu resorbiren; als Minimum ist diejenige Menge zu betrachten, welche gerade so gering geworden ist, dass die organisirten Gebilde selbst Material an den Ernährungsstrom abgeben und sonach das die Organe constituirende Eiweiss sich verringert.

Innerhalb dieser Grenzen kann das Verhältniss des Ernährungsstromes zur Organmasse nach den äusseren Zuständen eines Organismus wechselnd sein, ohne dass Function und somit Gesundheit des Körpers Schaden leidet.

Bei Zufuhr von Fleisch (resp. Eiweissstoffen) allein ist die Grenze zwischen dem genannten Maximum und Minimum sehr enge; mit der Vermehrung der Eiweisszufuhr wächst auch die Zersetzung desselben stetig an, und erst dann wird hierbei nur ebenso viel Eiweiss im Körper zerstört als zugeführt wird, wenn die Menge des Zugeführten nahe an der Grenze der Resorbirbarkeit im Darme liegt.

Die höchste Summe von Fleisch, welche der von Voit zu Versuchen verwendete Hund einige Zeit hindurch im Tage aufnehmen konnte, betrug 2600 g Fleisch; bei täglich 2900 g traten Erbrechen und Diarrhöen auf. Ranke kam mit einer Aufnahme von 2000 g Fleisch an sich selbst erst ins Gleichgewicht. Solche Mengen können vom Menschen selbstverständlich wohl einmal, aber nicht dauernd verzehrt werden; auch wohl nicht von den Buschmännern Südafrikas oder den Eskimos, von denen oft bis zu 9 Pfd. Fleisch im Tage verschlungen werden sollen.

Eine Ernährung des Menschen oder Thieres d. h. eine Erhaltung seines Körperbestandes mit Fleisch resp. Eiweiss allein ist also nicht wohl denkbar. Der Umstand nun, dass in der Nahrung neben relativ geringen Quantitäten von Eiweiss noch andere verbrennliche Substanzen, nämlich Fette und Kohlehydrate, enthalten sind, lässt schliessen, dass diese auch für den Eiweissumsatz im Körper von Bedeutung sind, um so mehr, da sie als normale Bestandtheile des Thierkörpers in diesem gefunden werden. Dies ist nun in der That der Fall, und es erscheint daher nothwendig, zuerst die Beziehungen des Fettes zu dem Eiweissumsatze im Thierkörper eingehend zu betrachten.

Durch Zufuhr von Fett allein, auch in den grössten Gaben, kann der Eiweisszerfall im Körper und somit eine Abgabe von Eiweiss nicht aufgehoben werden. Ebenso wird durch Zusatz von Fett zum Fleisch in der Zufuhr der Umsatz von Eiweiss im Körper nicht verhindert.

Aus Voit's Versuchen sind als Belege und Beispiele ausgewählt:

	Zufuhr		Fleisch-umsatz im Tage
	Fleisch	Fett	
1.	—	100	185
2.	—	200	155
3.	—	300	165
4.	—	350	291
5.	150	250	233
6.	400	250	506
7.	500	250	444

Die Bedingungen für den Eiweisszerfall im Körper bestehen ferner auch in derselben qualitativen Weise fort wie bei Darreichung von reinem Fleisch. Eine Steigerung des Fleischumsatzes bei steigender Fleischzufuhr findet nämlich auch dann statt, wenn zum Fleische noch Fett gegeben wird. Dagegen verringert der Fettzusatz zum Fleische in der Zufuhr in einer merkwürdigen, bisher allerdings nicht erklärten Weise die Zersetzung des Eiweisses im Körper.

Ist der Körper mit einer bestimmten Fleischzufuhr im Gleichgewicht, so dass gerade so viel Eiweiss in demselben zerfällt als zugeführt wird, und wird nunmehr zu der gleichbleibenden Fleischmenge Fett verzehrt, so sinkt der tägliche Fleischumsatz, und zwar unabhängig davon wie hoch der jeweilige Umsatz bei Fleischzufuhr allein war. Aus Voit's Versuchen ausgewählte Belege sind:

Versuchstag	Zufuhr p. d.		Fleisch-umsatz im Tage
	Fleisch	Fett	
1.	1500	—	1500
2.	1500	30	1482
3.	1500	60	1489
4.	1500	100	1442
5.	1500	150	1422
6.	1500	—	1484
1. bis 4. Tag	500	300	456
5. bis 8. Tag	500	—	522

Wie das Fett in der Nahrung wirkt auch das Fett, welches im Körper in verschiedenen Fettreservoiren (dem Unterhautzellgewebe, Mesenterium, der Nierenkapsel, dem Knochenmark etc.) abgelagert ist und von hier aus, ähnlich dem im Darme von aussen resorbirten Fette, durch die Blutbahn zu den verschiedensten Organen gelangen kann.

Der Eiweissumsatz ist daher bei einem hungernden aber sehr fettreichen Individuum relativ niedriger als bei einem fettarmen; ältere Thiere, die in der Regel fettreicher sind, scheinen beim Hunger weniger stickstoffhaltige Zersetzungsproducte auszuscheiden als jüngere. Aus dem gleichen Grunde hält im Allgemeinen ein fetter Körper den Hunger länger aus als ein fettarmer. Im Hunger tritt, wie bereits angegeben, früher oder später ein annähernd constantes Minimum der Eiweisszersetzung auf, das man kurz mit dem Namen des Hunger-Stickstoffgleichgewichts bezeichnet; mit jenem Zeitpunkte nun, bei welchem die in jedem thierischen Organismus mehr oder weniger vorhandene Fettmenge nahe aufgezehrt ist, steigert sich stetig der Eiweisszerfall.

Die bemerkenswertheste Wirkung des Fettes — des in der Nahrung eingeführten sowohl wie des im Körper aufgespeicherten — auf die Eiweisszersetzung ist die, dass ein Gleichgewichtszustand in Zufuhr und Zerfall von Eiweiss bei Fettzusatz mit viel geringerer absoluter Quantität des verzehrten Eiweisses eintritt, als bei Fettmangel oder in einem fettarmen Körper.

Ein Individuum kann unter Umständen sich durch Zufuhr von Fleisch allein auf seinem Bestande erhalten, allein es bedarf hierzu einer sehr grossen Fleischmenge im Tage, und zwar wie früher auseinander gesetzt wurde, deshalb, weil das hierbei in den Körper aufgenommene Eiweiss nicht zur Erhaltung oder Vermehrung der Organmasse dient, sondern sich zu dem leicht zerfallenden Eiweiss des Ernährungsstromes gesellt. Wird aber mit dem Fleische auch Fett in den Körper eingeführt, so wird in bisher unerklärter Weise die Menge des circulirenden Eiweisses zu Gunsten des in den organisirten Gebilden fester gebundenen stabileren Eiweisses und dadurch der Eiweissumsatz verringert. Mit relativ wenig Fleisch (resp. Eiweiss) unter Zusatz von Fett wird sonach für die Erhaltung des Körperbestandes das Gleiche erzielt, was ohne Fett nur mit grossen Mengen von Fleisch (resp. Eiweiss) bewirkt werden kann.

Die Kohlehydrate (Stärkemehl, Dextrine und Zucker), die den dritten Hauptbestandtheil der menschlichen Nahrung bilden und in geringem Maasse aber doch constant in gewissen Theilen oder Producten des Thierkörpers vorkommen, üben den gleichen Einfluss auf den Eiweissumsatz im Körper (vermuthet von Hoppe, bewiesen durch Voit).

Weder für sich allein dargereicht, noch als Zusatz zu Fleisch verzehrt, vermögen sie den Fleischumsatz zu hemmen; allein wie das Fett wirken die Kohlehydrate, einmal in den Körper aufgenommen, Eiweiss ersparend. Demzufolge kann der Eiweissbestand des Körpers unter Zusatz von Kohlehydraten mit viel geringeren Mengen von Eiweiss erhalten werden, als dies ausschliesslich durch Zufuhr von Eiweissstoffen geschehen könnte.

Fette und Kohlehydrate sind in der ersparenden Wirkung auf den Eiweissumsatz nahezu gleichwerthig. Bei gleicher Gewichtsmenge von verzehrten Kohlehydraten oder Fetten neben bestimmten Eiweissquantitäten ist der Eiweisszerfall im Körper etwas geringer unter dem Einflusse von Kohlehydraten, etwas grösser unter der Wirkung der Fette.

Voit's Versuche geben beispielsweise:

Versuchstage	Zufuhr im Tage		Fleischumsatz im Tage
	Fleisch	N-freie Stoffe	
1. bis 3.	400	200 Fett	459
4. bis 6.	400	250 Stärkemehl	431
7. bis 9.	400	250 Traubenzucker	439
1. bis 5.	2000	250 Stärkemehl	1792
6. bis 9.	2000	250 Fett	1883

Ausser der Zufuhr von Fleisch, Fetten und den Kohlehydraten wirkt auf den Eiweissumsatz eine Gruppe von complicirten Derivaten von Eiweisskörpern, die einen Bestandtheil des Thierkörpers selbst wie auch der Nahrung desselben bilden und deren Bedeutung für die Ernährung in früherer Zeit theils hoch überschätzt (Proust, d'Arcet, Cadet de Vaux u. A.), theils wenig oder gar nicht gewürdigt (Donné, Gannal, Edwards und Balzac, Magendie), erst in neuester Zeit mit Sicherheit erkannt wurde (Voit). Es ist dies die Gruppe der leimgebenden Gewebe und des aus diesen bereiteten Leimes (Gelatine).

Der im Darme resorbirte Leim (und leimgebendes Gewebe) wird im Thierkörper vollständig zersetzt zu den gleichen Endproducten wie die Eiweissstoffe; von ihm kann in den Organen andauernd nichts aufgespeichert oder angesetzt werden (auch nicht etwa als leimgebendes Gewebe). Auch bei den reichlichsten Gaben von Leim, selbst mit Zusatz von Fett oder Kohlehydraten, wird immer noch Eiweiss vom Körper abgegeben, so dass ein Ersatz des Eiweisses in der Nahrung durch Leim nicht möglich ist.

Dagegen erspart der Leim Eiweiss, da bei Leimzufuhr stets weniger Eiweiss im Körper zerfällt als ohne dieselbe; die eiweissersparende Wirkung übt er sogar in weit höherem Maasse aus als die Fette und Kohlehydrate. Reichliche Mengen von Leim ersparen hierbei mehr Eiweiss als geringe, so dass bei Zusatz von genügend Leim selbst ganz geringe Eiweissquantitäten in der Nahrung im Stande sind, den Eiweissbestand des Körpers zu erhalten.

Der Leim (und leimgebendes Gewebe) kann, wie aus den Versuchen Voit's hervorgeht, das im Säftestrome kreisende leicht zersetzliche Eiweiss im Körper vertreten oder ersetzen, aber er kann nicht zum Organeiweiss, nicht zum integrirenden Bestandtheil organisirter Gebilde werden.

Gleich dem Leim verhalten sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Peptone (Voit), in welche nach früherer Anschauung die Eiweisskörper bei der normalen Verdauung gespalten würden, um in den Körper resorbirt hier wieder zur Synthese von Eiweiss verwendet zu werden. Eine solche Synthese im Körper ist bisher nur theoretisch erschlossen, dagegen die leichte Zersetzbarkeit der Peptone im Thierkörper mit Sicherheit dargethan. Indessen sind entscheidende Versuche hierüber wie beim Leim bis jetzt noch nicht vollendet.

Im Allgemeinen steht nach den vorausgehenden Betrachtungen fest, dass im Thierkörper beständig Eiweiss zerfällt und dass die Grösse des Eiweisszerfalls abhängig ist in geringem Grade von der Masse der Organe, in höherem Maasse dagegen von der Eiweissmenge, welche, hauptsächlich der Nahrung entstammend, in dem innerhalb des Körpers circulirenden Säftestrom den organisirten Gebilden beständig zugeführt wird. Auf diese Eiweissmenge und damit auf die Grösse des Eiweissumsatzes im Körper hat die Zufuhr oder Gegenwart gewisser Substanzen (von Eiweiss, Leim, Fett, Kohlehydraten) einen bestimmten mit Sicherheit nachweisbaren Einfluss, so dass man im Stande ist, trotz des beständigen Zerfalls im Körper ein Individuum durch geeignete Auswahl jener Stoffe auf seinem Eiweissbestande zu erhalten oder seinen Eiweissbestand in einer gewünschten Weise zu ändern.

Nicht nur der Eiweissbestand des Körpers, auch der Fettgehalt desselben muss innerhalb gewisser Grenzen erhalten werden, wenn die normale Function oder das Leben dauernd bestehen soll.

Ohne Zufuhr verbrennlicher Stoffe von aussen — beim Hunger — wird der Körper fettarm; er zehrt neben seinem Fleische auch von dem normal in ihm aufgespeicherten Fette. Hierbei nimmt er aus der atmosphärischen Luft gerade so viel Sauerstoff auf, als nöthig ist, die abgegebenen Stoffe (nach Abzug der stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte) zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren.

Wie der Fleischumsatz, nimmt auch der Zerfall von Fett (unter sonst gleichen Verhältnissen) mit der Dauer des Hungers allmälig, doch in viel geringerem Maasse als der Eiweissumsatz ab.

Das Verhalten der Fettzersetzung im Thierkörper wird erkannt durch die Beobachtung der Kohlensäureausscheidung und der Sauerstoffaufnahme neben der Controle der Eiweisszersetzung. Dies geschieht am besten mit Hülfe des Pettenkofer'schen sogenannten Respirationsapparates, mittelst dessen die gasförmigen Einnahmen und Ausgaben des Menschen und grösserer Thiere (normal O einerseits und CO_2 und H_2O andererseits) mit grosser Sicherheit (Pettenkofer, C. und E. Voit, Forster) bestimmt werden können.

Aus den von Pettenkofer und Voit ausgeführten Respirationsversuchen (am Hunde) sind als Beweise für die obigen Angaben über die Fettzersetzung beim Hunger genommen:

Hungertag	Verbrauch im Körper		Aufgenommener Sauerstoff	Zur Verbrenn. d. abgegebenen Stoffe nöthiger O	Ausgeschiedene CO_2
	Fleisch	Fett			
6.	175	107	358	368	366
10.	154	83	302	290	289
5.	167	103	358	375	358
8.	138	99	335	351	334

Bei Fettzufuhr treten nun in Bezug auf die Fettzersetzung im Körper ganz andere Erscheinungen auf als die, welche beim Eiweisszerfall hierbei beobachtet werden können.

Wird von einem Individuum so viel Fett verzehrt, als unter sonst gleichen Umständen während des Hungers vom Körperfett zu Grunde geht, so wird nunmehr an Stelle des letzteren das aufgenommene Fett zerstört. Durch das Fett in der Zufuhr kann also ein Fettverlust vom Körper direct verhütet werden. Wird weniger Fett aufgenommen, als beim Hunger zersetzt wird, so wird noch vom Körper abgegeben; wird dagegen mehr genossen, so wird zwar mit der ansteigenden Menge auch etwas mehr Fett verbraucht, allein der grösste Theil der die Hungerzersetzung überschreitenden Fettmenge bleibt unverändert im Körper zurück und wird in dessen Fettreservoirs aufgespeichert.

Dies geschieht unabhängig von der Grösse der Eiweisszersetzung, so dass bei reichlichem Fettgenusse ohne Fleisch oder mit ungenügenden Fleischmengen ein Individuum gleichzeitig Eiweiss abgeben und doch Fett ansetzen kann.

Beispiele aus den Versuchen Pettenkofer's und Voit's sind:

I. Fütterung mit 100 g Fett im Tage.

Versuchstag	Verbrauch von		Sauerstoffaufnahme	Kohlensäureausscheidung
	Fleisch	Fett		
8.	159	94	262	302
10.	131	101	226	312

II. Fütterung mit 350 g Fett im Tage.

2.	227	164	522	519

Wichtig ist hierbei, dass bei der Zufuhr von Fett beträchtlich weniger Sauerstoff aufgenommen wird als bei völligem Hunger. Da hierbei weniger Eiweiss aber nicht weniger Fett im Thiere zerstört wird, so wirkt offenbar das Fett nicht etwa dadurch Eiweiss ersparend, wie man vielfach glaubte, dass es den durch das Blut gelieferten Sauerstoff in Beschlag nähme.

Bei ausschliesslicher Zufuhr von Eiweisssubstanzen sind die Verhältnisse anscheinend complicirter.

Bei kleinen Mengen verzehrten Fleisches verliert der Körper, beurtheilt nach der Ausscheidung des Stickstoffs, Kohlenstoffs und Wasserstoffs, nicht bloss Fleisch, sondern auch Fett. Mit steigender Fleischzufuhr wird die Fleischabgabe (s. oben), aber auch der Fettverlust vom Körper immer geringer. Endlich tritt bei einer bestimmten grösseren Menge von zugeführtem Fleisch ein Zustand ein, in dem weder N noch C, d. h. weder Fleisch noch Fett von der Körpersubstanz abgegeben wird. Der thierische Organismus kann also durch ausschliessliche Zufuhr von Fleisch (resp. Eiweiss) in grösserer Menge nicht nur auf seinem Fleischgehalte, sondern auch auf seinem Fettbestande erhalten werden.

Wird eine noch grössere Fleischmenge verzehrt, als die ist, welche eben Fleisch- und Fettbestand des Körpers zu erhalten vermag, so wächst, wie früher gezeigt, der Fleischumsatz, bis schliesslich mit jeder resorbirten Fleischmenge das sogenannte Stickstoffgleichgewicht eintritt. Von dem Kohlenstoff und Wasserstoff, die im täglich verzehrten Fleische enthalten waren, kann jedoch nun ein nicht unbeträchtlicher Antheil andauernd im Körper zurückbleiben und sich in diesem allmälig aufspeichern.

Dies geschieht in Form von Fett: Einmal ist nach länger andauernder Fütterung mit grösseren Eiweissmengen thatsächlich reichliche Ansammlung von Fett im Körper beobachtet, während die Menge anderer C und H haltiger Verbindungen im Körper, wie etwa von Kohlehydraten (Glykogen, Zucker), relativ gering und auch nur unerheblichen Schwankungen unterworfen ist.

Sodann wird stets gerade so viel Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in den Körper bei der genannten Fütterung aufgenommen, als die Menge beträgt, welche unter der Annahme einer Spaltung des Eiweissmoleküls in Fett und einen N-reichen Kern zur Verbrennung des ersteren nöthig berechnet wird; unter der Annahme der Bildung anderer N-freier thierischer C-Verbindungen aus zersetztem Fleische müsste die berechnete O-Menge wegen des relativen O-Reichthums derselben stets viel höher ausfallen als die wirklich gefundene.

In den Respirationsversuchen von Pettenkofer und Voit wurden unter Anderm folgende Zahlen für je einen Tag erhalten:

Verzehrtes Fleisch	Zersetztes Fleisch	Fleisch am Körper	Fett am Körper	Sauerstoff	
				aufgenommen	nöthig ber.
0	165	— 165	— 95	330	329
500	599	— 99	— 47	341	332
1500	1500	0	+ 4	487	477
2000	2044	— 44	+ 58	517	524

Die Bildung resp. Abspaltung*) von Neutralfetten aus Eiweiss im Thierkörper ist namentlich von chemischer Seite vielfach bezweifelt worden. Wenn auch aus der empirischen Formel des Eiweisses kein Schluss auf allenfallsige Spaltungsproducte gezogen werden kann, so ist doch nach derselben die Möglichkeit der Eiweissspaltung in Fett und Harnstoff, den beiden Substanzen, welche in reichlicher Menge vom Thierkörper producirt werden, nicht einfach von der Hand zu weisen (Pettenkofer und Voit, Henneberg). Nach Abzug der Atome des Harnstoffs vom Muskelfleisch (mit 76 Proc. Wasser) bleibt ein Rest, der nahe der Zusammensetzung des Fettes steht:

	100 Fleisch	(mit 76 H_2O)	= 7,28 Harnstoff	+ 76 H_2O	+ stickstoffreier Rest
C	12,52	—	1,46	—	11,06
H	1,72	8,44	0,48	8,44	1,24
N	3,40	—	3,40	—	—
O	5,15	67,56	1,94	67,56	3,21
Asche . .	1,21	—	—	—	—
	100,00		= 7,28	+ 76,0	+ 15,51

*) Dass hierbei synthetische Processe wirksam sind, wird wohl theilweise vermuthet, ist bisher jedoch keineswegs wahrscheinlich gemacht.

Die Zusammensetzung des Restes im Vergleich mit Fett und Stärkemehl ist:

	Rest	Fett	Stärkemehl
C	71,3	79,0	44,4
H	8,0	11,0	6,2
O	20,7	10,0	49,4

Nicht uninteressant ist schliesslich ein Experiment Fr. Hofmann's: Abgewogene Mengen von Eiern der grossen Schmeissfliege (*Musc. vomitoria*) mit bekanntem Fettgehalte verzehren in fettarmes Blut gebracht dieses reichlich und entwickeln sich rasch zu den einen grossen Fettkörper besitzenden Maden. Wird nahe dem vollendeten Wachsthum in den sorgfältig gereinigten Thierchen der Gehalt an Neutralfett und den hohen Fettsäuren (Oelsäure, Palmitin- und Stearinsäure) bestimmt, so wird eine bedeutend grössere Menge derselben gefunden als ursprünglich in Eiern und Blut zusammen vorhanden war. Hofmann fand bei drei Versuchen in Grammen:

Blut zur Fütterung	Frische Fliegeneier	Fett und Fettsäuren in Blut und Eiern	Fett aus den erwachsenen Thieren
52,0	0,0205	0,0176	0,2012
55,7	0,0600	0,0217	0,1856
56,5	0,0520	0,0206	0,1460

Nach Allem kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Zersetzung von Eiweiss im Thierkörper Fett producirt wird und aufgespeichert werden kann. Zwischen den aus der Zufuhr einmal resorbirten thierischen Fetten, die sehr leicht die Flüssigkeiten und Membranen des Körpers durchsetzen können (Fr. Hofmann), und den im Körper aus Eiweiss gebildeten Fetten besteht übrigens mit Bezug auf deren Aufspeicherung kein besonderer Unterschied; beide Arten von Fett werden, sofern sie nicht wiederum zersetzt werden, nicht etwa an den Orten, wo sie resorbirt resp. gebildet werden, sondern gleichmässig in bestimmten Organen, den Fettgeweben, angesammelt (Forster).

Die Fettzersetzung im Thiere bei ausschliesslicher Zufuhr von Fleisch gestaltet sich hiernach, wenn man das Voranstehende erwägt, genau ebenso wie bei Zufuhr von Fett allein. Der Fettverlust vom Körper, wie er beim Hunger stattfindet, wird hiebei verringert, da aus dem sich zersetzenden Fleisch (resp. Eiweiss) normaler Weise Fett sich abspaltet oder bildet, das nun an Stelle des im Körper vorhandenen Fettes zerstört wird. Wenn nun unter dem Einflusse der Fleischzufuhr so viel Eiweiss im Körper zerfällt, dass mindestens eine — sonst beim Hunger zu Grunde gehende — Fettmasse daraus gebildet werden kann, so wird eine Fettabgabe vom Körper dadurch ebenso aufgehoben, wie durch eine genügende Fettzufuhr von aussen. Wird noch mehr Fett gebildet bei steigender Eiweisszersetzung, so wird der Ueberschuss wie bei reichlicher Fettfütterung im Thiere angesammelt.

Bei gleicher reichlicher Fleischzufuhr wird übrigens zu verschiedenen Zeiten nicht stets die gleiche Fettmenge zersetzt, sondern unabhängig von Fleischansatz oder -abgabe vom Körper wird Fett, das aus dem zersetzten Eiweiss stammt, in einem fettarmen Körper angesetzt, im fettreichen Individuum dagegen wird hierbei mehr Fett zersetzt und selbst noch Fett vom Körper abgegeben.

In vier Versuchsreihen (nach Pettenkofer und Voit), welche von 10 bis 18 Tage dauerten, wurde bei täglicher Fütterung mit 1500 g reinem Fleisch als mittlere tägliche Veränderung des Fleisch- und Fettbestandes des gleichen Individuums erhalten:

	Fleischumsatz	Fleisch am Körper	Fett am Körper	Körperzustand des Thieres
1.	1450	+ 50	— 7	fettreich
2.	1506	— 6	— 5	fettreich
3.	1476	+ 24	+ 7	mittlerer Zustand
4.	1420	+ 80	+ 23	fettarm

Durch diese Erfahrung werden die Resultate und Erfolge der sogenannten Banting-Cur (eiweissreiche Kost) völlig erklärt.

Bei Zufuhr eines Gemisches von Fleisch und Fett sind dieselben Bedingungen für die Fettzersetzung wirksam, wie bei der Zufuhr von Fleisch oder von Fett allein. Dabei tritt im Allgemeinen nur derjenige Moment früher und mit geringeren Quantitäten der zugeführten Stoffe ein, an dem ein Ansatz von Fleisch sowohl wie auch von Fett im Körper erfolgt.

Die Zufuhr von Kohlehydraten auch in reichlichster Menge kann eine nur einigermaassen erhebliche Ansammlung von Zucker oder stärkeähnlicher Substanz (Glykogen) im Thiere nicht bewirken, dagegen bedingt, wie die Erfahrung lehrt, reichlicher Genuss von Kohlehydraten eine reichliche Fettansammlung im Thierkörper. Daraus folgt schon, dass die Kohlehydrate in Beziehung zu dem Fettumsatze im Thiere stehen, eine Beziehung, die durch die Bestimmung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs, namentlich in Form der CO_2, mittelst des Pettenkofer'schen Respirationsapparates erkannt werden kann.

Bei Fütterung mit Kohlehydraten ist in allen Fällen die Menge des in bestimmter Zeit — 24 Stunden beispielsweise — durch Haut und Lungen ausgeschiedenen Kohlenstoffs grösser als der Kohlenstoffgehalt der verzehrten und resorbirten Kohlehydrate. Mit einer Steigerung der Zufuhr der letzteren erhebt sich auch die Kohlensäureausscheidung vom Thiere.

Versuche von Pettenkofer und Voit zeigen dies deutlich:

Zufuhr		Kohlenstoff	
Fleisch	Stärkemehl	im Stärkemehl	als CO_2 ausgeschieden
400	250	93,5	148,6
400	400	152,7	157,5
800	450	168,4	180,9
1800	450	168,4	229,3

Auch in den extremsten Fällen der Stärkefütterung wird immer noch mehr C im Harn, Koth und den Respirationsproducten ausgeschieden, als in dem verzehrten Stärkemehl enthalten; bei täglicher Fütterung eines etwa 30 kg schweren Thieres mit 577 und 700 g Stärkemehl im Tage findet sich

1) in 700 g Stärkemehl . . . . . 268,7 g C
   im Harn 3,6
   im Koth . . . . . 51,5 } . . 269,2 g C
   in den Respirationsproducten 214,1

2) in 577 g Stärkemehl . . . . . 221,6 g C
   im Harn 5,8
   im Koth . . . . . 42,5 } . . 266,3 g C
   in den Respirationsproducten 218,0

Bei Fütterung mit Fett ist dies, wie gezeigt, nicht der Fall, da ein Ueberschuss desselben im Körper sofort angesetzt wird.

Die Kohlehydrate finden also im Thierkörper nach ihrer Resorption im Darm alsbald die Bedingungen der Zersetzung und Oxydation bis zu CO_2 und H_2O; dagegen wird, wenn genügend Kohlehydrate zugeführt werden, bemerkenswerther Weise kein Fett im Körper zerstört. Werden sonach Kohlehydrate und Fett in genügender Menge in den Körper aufgenommen, so werden erstere oxydirt, letztere aber aufgespeichert.

Das Gleiche geschieht selbstverständlich mit dem Fette, das aus zersetztem Eiweiss im Körper entsteht.

Nicht die Kohlehydrate liefern das Material für die Fettbildung im Thierkörper, wie man nach Liebig's Vorgange früher irrthümlich aus missverstandenen Mästungsversuchen schloss, sondern die im Thierkörper vorhandenen Fette stammen entweder von den im Darme aufgenommenen Fetten oder von denen, welche aus zersetztem Eiweiss im Körper gebildet und deren Zersetzung hier durch den nicht erklärten Einfluss der Kohlehydrate verringert oder gänzlich aufgehoben wurde.

Damit erklärt es sich, dass bei gleicher Menge von verzehrten Kohlehydraten verschiedene Mengen von Fett im Körper zurückbleiben, die stets in Beziehung zu der Grösse des Eiweissumsatzes stehen, und umgekehrt, dass bei gleichem Eiweissumsatz annähernd

gleiche Quantitäten Fett im Körper trotz der grössten Differenzen in der Menge der dabei genossenen Kohlehydrate abgelagert werden.

Beweise hierfür liefern aus den Versuchen von Pettenkofer und Voit entnommene Zahlen für einen Tag:

I. Gleiche Stärkemehlmengen, verschiedener Eiweissumsatz:

	Zufuhr		Fleisch-umsatz	Stärke zersetzt	Fett am Körper angesetzt	Fett aus dem zers. Eiweiss möglich
	Fleisch	Stärkemehl				
1.	—	379	211	379	+ 24	24
2.	800	379	608	379	+ 55	68
3.	1800	379	1469	379	+ 112	164

II. Verschiedene Stärkemehlmengen, gleicher Eiweissumsatz:

1.	—	379	211	379	+ 24	24
2.	—	608	193	608	+ 22	22

Die Kohlehydrate wirken also während ihrer Zersetzung und Oxydation im Körper dadurch, dass sie die Bedingungen des Fett- und — s. oben — des Eiweisszerfalles ändern: sie ersparen Fett und Eiweiss.

Diese Wirkung der Kohlehydrate ist der der Fette qualitativ gleich; quantitativ wird der Eiweissumsatz unter dem Einfluss der Kohlehydrate etwas mehr verringert als durch die Fette, die Fettabgabe vom Körper dagegen — unter sonst gleichen Verhältnissen — wird durch eine bestimmte Menge von verzehrtem Fett etwa in gleicher Weise herabgesetzt wie durch die doppelte Quantität von Kohlehydraten.

Als Beispiel ist aus den Respirationsversuchen von Pettenkofer und Voit zusammengestellt (für je 1 Versuchstag):

Zufuhr		Fleisch-umsatz	Kohlehydrate zersetzt	Fett zersetzt	Fettansatz am Körper
400 Fleisch	344 Stärkemehl	413	344	0	+ 45
400 Fleisch	200 Fett	450	0	159	+ 41

Zu der Wirkung auf den Fettumsatz so wenig wie auf den Eiweissumsatz steht etwa, wie man früher glaubte, die O-Menge in Beziehung, welche gleiche Theile der beiden Substanzen — Fett oder Kohlehydrate — bis zu deren vollständigen Verbrennung zu CO_2 und H_2O erfordern.

Der menschliche oder thierische Körper überhaupt kann bei Zusatz von Kohlehydraten zu Eiweiss und Fett in der Zufuhr mit geringeren Quantitäten von Stoffen auf seinem Bestande erhalten werden, als bei Mangel der Kohlehydrate erfordert würde. Zum Zwecke der Ernährung eines Individuums bedarf man, wenn Eiweiss, Fette und Kohlehydrate vereint zugeführt werden, von jeder der drei Substanzen weniger, als wenn zum gleichen Zwecke nur zwei dieser Stoffe — entweder Eiweiss und Fett oder Eiweiss und Kohlehydrate — verwendet werden. Diese Thatsache ist bei der eigenartigen Entwickelung des Menschen und seiner Speisebedürfnisse, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, von hervorragender Wichtigkeit.

Im Thierkörper werden beständig Eiweiss und Fette zersetzt nach Bedingungen, die eine bestimmte Gesetzmässigkeit zeigen. Durch die Zufuhr von Eiweiss, Fetten und Kohlehydraten werden diese Bedingungen in bestimmter Weise beeinflusst und können in der Art modificirt werden, dass ebenso viel jener hochcomplicirten Stoffe im Körper zerfällt als zugeführt wird, und der Körper selbst in seinem Bestande an verbrennlichen Substanzen nicht alterirt wird.

Ausser den Bedingungen für die Zersetzungsprocesse, die beim Hunger und in gewissem Sinne geändert bei der Zufuhr von verbrennlicher Substanz wirksam sind, wird der Umsatz im Körper noch durch Verhältnisse beeinflusst, die in den

Beziehungen des Organismus zu seiner Umgebung zu suchen sind. Da mit jeder Veränderung des Umsatzes eine Veränderung des Körperbestandes folgt, so müssen zum Zwecke der Ernährung die äusseren Bedingungen besonders in Rechnung gezogen werden.

Man hat in dieser Beziehung sich früher grossen Täuschungen hingegeben, die häufig zu Irrungen in praktischer Beziehung (bei der Beurtheilung der Kost, bei der Mästung, Milchproduction etc.) führten. Um so mehr scheint es daher nöthig, auch hier den experimentellen Boden nicht zu verlassen und insbesondere wiederum die Wirkungen auf den Eiweissumsatz einerseits und auf die Fettzersetzung andererseits scharf zu trennen.

Bei Experimenten, welche solche Wirkungen festzustellen und wo möglich zu erklären haben, muss natürlich auf die durch den Körperzustand und die Art der Zufuhr gesetzten Verhältnisse, die eben dargelegt wurden, vor Allem Rücksicht genommen werden. Da die Erkenntniss derselben erst eine Errungenschaft der neueren experimental-physiologischen Forschung ist, so ist offenbar, dass frühere Untersuchungen für den vorliegenden Zweck ihre Bedeutung meist verloren, nachdem sie früher nur zu häufig Stützen für Vorurtheile, gegründet auf theoretisch-chemische Betrachtungen und Speculationen, geworden. Nachfolgend muss einiger solcher Meinungen und deren Haltlosigkeit, wenn auch nur streifend, Erwähnung gethan werden.

Der bedeutendste Einfluss auf die Zersetzungen im Thierkörper wurde von lange her der Leistung von äusserer Arbeit zugeschrieben; im Speciellen hatte man sich vorgestellt, dass durch die Thätigkeit der Organe, insbesondere der Muskeln, die dieselben zusammensetzenden Eiweissstoffe abgenutzt und eingerissen würden. Nach dieser Ansicht wäre die Ursache der Eiweisszersetzung im Thiere die Arbeit, und müsste dieselbe mit der Arbeitsleistung eines Individuums steigen und fallen.

Nach den früheren Darlegungen aber hängt die Zersetzung des Eiweisses im Thierkörper ab von der Eiweissmenge, welche in dem die Organe durchsetzenden Ernährungsstrome den organisirten Elementen zugeführt und von letzteren verarbeitet wird, in ähnlicher Weise wie die Hefezellen den von aussen zugeführten Zucker zerlegen. Die dadurch gesetzten Bedingungen für die Eiweisszersetzung erleiden nun durch die Muskelthätigkeit keine Aenderung. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist der Eiweissumsatz im Thiere bei Ruhe und Arbeit gleich.

Neben dem Beweise durch Experimente an Hunden, die in einem Tretrade eine für deren Körpergrösse sehr bedeutende Arbeit ausführten, ist diese Thatsache auch am Menschen festgestellt (Voit). Bei einem kräftigen Arbeiter und einer Arbeitsdauer von 8 bis 10 Stunden (bis zu starker Ermüdung) betrug der Fleischumsatz, aus der Stickstoffausscheidung berechnet, in 24 Stunden:

	bei Hunger	bei mittlerer Kost
am Ruhetage	333	568
am Arbeitstage	311	567

Dies rührt nicht von einer Verschiebung der Stickstoffausscheidung her, so dass etwa während der Arbeitszeit mehr und in der darauf folgenden Ruhezeit (bei Nacht) entsprechend weniger Eiweiss zersetzt würde. Bei gleicher Nahrung wurden nämlich von einem Manne in Tag und Nacht folgende Harnstoffmengen (als Maass des Eiweissumsatzes) ausgeschieden:

	Ruhe	Ruhe	Ruhe	Arbeit	Arbeit
Tag	21,5	17,8	19,2	20,1	18,9
Nacht	15,7	17,6	18,0	16,2	18,4
In 24 Stunden . . .	37,2	35,4	37,2	36,3	37,3

Die kleinen Differenzen stehen nicht in Beziehung zu Ruhe und Arbeit, sondern rühren von einer kleinen Verschiebung der Tagesmahlzeiten her.

Die Fettzersetzung im Thiere verhält sich dagegen bei der Arbeit völlig anders als bei Ruhe. Die den Zerfall und die Oxydation des Fettes begünstigenden Bedingungen im lebenden Körper sind während der Arbeit — genauer während der Muskelcontraction — vermehrt: im arbeitenden Organismus wird beträchtlich mehr Fett zerstört als im ruhenden.

Eine vermehrte CO_2-Ausscheidung bei der Thätigkeit ist schon von Lavoisier und Seguin, später von Vierordt, Gerlach, Scharling und E. Smith festgestellt worden. Beim Menschen ergiebt sich als Umsatz im Tage bei Ruhe und Arbeit (Pettenkofer und Voit):

	Fleisch-umsatz	Fleisch am Körper	Fett-umsatz	Fett am Körper	Zersetzte Kohle-hydrate	Ausgeschiedene CO_2	
Arbeit . .	311	— 311	380	— 380	—	1187	bei Hunger
Ruhe . .	333	— 333	216	— 216	—	738	bei Hunger
Arbeit . .	567	+ 1	173	— 56	352	1209	bei mittlerer Kost *)
Ruhe . .	568	0	72	+ 54	352	912	bei mittlerer Kost *)

Soll der Körperbestand des arbeitenden Individuums erhalten werden, so muss die Zufuhr in quantitativer Beziehung anders zusammengesetzt sein, d. h. relativ mehr Fett und Kohlehydrate enthalten, als die für den ruhenden Organismus.

Die Thatsache der durch die Arbeit gesteigerten Fettzersetzung ist nicht bloss wichtig für die Frage der Zufuhr von stickstofffreien verbrennlichen Substanzen, sondern unter Umständen auch wichtig für die Erhaltung des Eiweissbestandes im Körper.

Wird nämlich bei anhaltender Arbeit nur so viel Fett (oder Kohlehydrate) zugeführt, dass der Fettbestand bei der Ruhe erhalten werden könnte, so wird einerseits der Fettvorrath im Körper verringert. Bei der allmäligen Fettverarmung muss andererseits, wie aus früheren Auseinandersetzungen klar ist, der Eiweissumsatz steigen. Werden ungenügend Fett (oder Kohlehydrate) während längerer Arbeitsperioden zugeführt, wobei eine Fettverarmung des Körpers erfolgt, so kann auch dessen Eiweissbestand alterirt werden.

Bei einem relativ fettarmen Körper wird der genannte Einfluss auf den Eiweissumsatz selbstverständlich früher bemerkbar werden als bei fettreichen Individuen. Dies ist auch der Grund, weshalb Pavy und Flint bei einem drainirten Schnellläufer eine mit der Dauer des Laufens steigende Harnstoffausscheidung, so weit diese in ihren Versuchen nicht von der ungleichmässig gehaltenen Zufuhr beeinflusst war, beobachten konnten; und weshalb E. v. Wolff und Genossen an einem gleichmässig gefütterten Pferde, das längere Zeit hindurch schwere Arbeit verrichtete, in den letzten Arbeitstagen je einer Versuchsperiode eine höhere Stickstoffausscheidung finden mussten, als in den gleichen Tagen der Ruheperiode. Irrthümlicher Weise sind die Resultate solcher Versuche als im Widerspruche mit der durch Voit gewonnenen Thatsache stehend gedeutet worden.

Klimatische Verhältnisse (Jahreszeit, Temperatur der Umgebung, Licht etc.) üben eine Wirkung auf die Stoffzersetzungen, insbesondere den Fettzerfall aus (Pflüger und seine Schüler, Voit und Herzog Carl Theodor in Bayern). Sieht man jedoch von den extremen Verhältnissen (z. B. Abkühlung der Körpertemperatur oder Erwärmung über die normale Temperatur des Organismus) ab, so können diese Wirkungen zu einem grossen Theil auf die durch die wechselnden Verhältnisse veränderten Muskelactionen insbesondere auch der sogenannten unwillkürlichen Muskeln bezogen werden. Dies ist namentlich der Fall bei dem Einfluss kalter Luft, kalter Bäder u. dergl., die eine vermehrte CO_2-Ausscheidung, also einen grösseren Fettumsatz mit seinen Folgen veranlassen.

Die Einwirkung eines hohen oder niederen Luftdruckes ist noch nicht völlig klar gestellt; indess ist dieselbe ohne Zweifel nur unerheblich, so lange sich der Luftdruck in Grenzen bewegt, innerhalb welcher krankhafte Erscheinungen nicht auftreten.

Man hegte früher die Vorstellung (Liebig etc.), dass der eingeathmete atmosphärische Sauerstoff eines der Hauptagentien des Zerfalles von Fett im Körper wäre. Aus diesem Grunde erachtete man den Einfluss des Klimas etc. auf die Stoffzersetzungen im Thierkörper für bedeutender, als das Experiment zeigt, indem man die Menge des eingeathmeten und aufgenommenen Sauerstoffs, des vermeintlichen Zerstörers der thierischen Substanzen, vom Luftdruck, der Temperatur etc. abhängig glaubte.

Der eingeathmete Sauerstoff ist aber, wie aus der Art der Zersetzungen im Körper, aber auch schon aus der unbeachtet gebliebenen Erfahrung Lavoisier's hervorgeht, dass der Mensch beim Verweilen in reinem Sauerstoffgas nicht mehr CO_2 producirt als beim Aufenthalt in atmosphärischer Luft, nicht die Ursache des Stoffzerfalles im Thiere. Unter Bedingungen, die in der Masse der thierischen Zellen, dem ihnen zugeführten Ernährungsmaterial und in ihrer Thätigkeit liegen, bisher aber noch nicht näher nach chemisch-physi-

*) Bestehend aus 137 g Eiweiss (= 568 Fleisch), 117 g Fett, 352 g Kohlehydraten.

kalischen Grundsätzen zu definiren sind, werden die verbrennlichen Stoffe zersetzt und dann annähernd so viel Sauerstoff dem Blute, speciell dem Oxyhämoglobin desselben, entzogen, als die zerfallenden Stoffe zu ihrer allmäligen Oxydation in die End- resp. Ausscheidungsproducte des Thierkörpers bedürfen (Voit, Pflüger). Das Blut ergänzt während seines Durchtritts durch die Lunge stets wieder seinen Sauerstoffvorrath aus der Athemluft und nimmt dabei im Grossen und Ganzen nicht mehr Sauerstoff auf, wenn die Athemluft sauerstoffreich ist, und nicht weniger, auch wenn der Sauerstoffgehalt der eingeathmeten Luft bis auf etwa 7 Proc. sinkt; nur der Athemrythmus wird in den extremeren Grenzen hierbei geändert.

Im Allgemeinen steigt die Sauerstoffaufnahme mit dem Eiweissumsatze, der nicht von ersterer, sondern in gewissem Sinne von der genossenen Eiweissmenge abhängig ist. Beim Hunger werden beispielsweise von einem Thiere 330 g Sauerstoff, bei Zufuhr von 2000 g Fleisch von dem gleichen Individuum 517 g Sauerstoff im Tage aufgenommen, obwohl die Lunge des Thieres und der Sauerstoffgehalt der eingeathmeten Luft ganz dieselben geblieben sind.

Während früher in den Beziehungen des Thierkörpers zu der Aussenwelt die Ursachen der Zersetzungsvorgänge in demselben gesucht wurden, glaubte man durch relativ kleine Mengen gewisser Substanzen, welche insbesondere von den Menschen um hohen Preis gesucht und verbraucht werden und die man gemeinhin mit dem Namen der Genussmittel belegt, den Zerfall und Verbrauch im Körper bei gleicher Leistungsfähigkeit desselben mässigen zu können.

Eine solche Wirkung wäre für den Zweck der Ernährung von hervorragender Bedeutung, aber nach der vorhergehenden Betrachtung nur dann denkbar, wenn gleichzeitig die normale Function der Zellen des Thierkörpers geändert würde. Trotz vielfacher Behauptungen nun ist von den meisten jener Substanzen dargethan (insbesondere durch Voit), dass sie in der gewöhnlichen Verwendung weder einen besonderen Einfluss auf den Eiweissbestand des Körpers, noch auch auf den Fettumsatz in ihm haben. Die Genussmittel, wie Caffee, Thee, alkoholische Getränke, Kochsalz u. dgl. vermögen durchaus nicht etwa Eiweiss, Fett oder Kohlehydrate zu ersetzen; ihre Wirkungen sind auf einem ganz anderen Gebiete zu suchen als auf dem der Stoffzersetzungen im Körper und können daher hier keine weitere Berücksichtigung finden.

Die bisherigen Angaben über die Ernährungsvorgänge im Körper gelten für das erwachsene Thier sowohl wie für den jugendlichen Organismus. Während jedoch qualitativ keine Unterschiede hierbei bestehen, scheint das Alter eines Thieres in quantitativer Beziehung einen Einfluss zu üben, der bei der Ernährung des wachsenden wie des greisen Organismus zu beachten ist. Theilweise ist dieser Einfluss auf eine mit dem Alter wechselnde Leistung des Körpers (z. B. Agilität der Jugend, Ruhe des Greisenalters) allein nicht vollständig zurückzuführen.

Sicher scheint, dass die Eiweisszersetzung in späteren Hungertagen, welche bis nahe zum Tode oder zur hervorragenden Fettverarmung annähernd constant bleibt, bei jugendlichen Organismen relativ grösser ist als bei Erwachsenen oder Greisen und ferner, dass ein Gleichgewicht der Zufuhr und des Zerfalls von Eiweiss bei letzteren mit geringeren Eiweissmengen erreicht wird als bei ersteren (Voit). Ebenso ist festgestellt, dass die CO_2-Ausscheidung und entsprechend die Sauerstoffaufnahme und demnach die Fettzersetzung in der Jugend, bereits vom Säuglingsalter angefangen, auf gleiches Körpergewicht berechnet um das Doppelte und Dreifache grösser ist als selbst beim arbeitenden Erwachsenen (Forster). Im Greisenalter scheint dagegen die CO_2-Ausscheidung, beziehungsweise die Fettzersetzung relativ kleiner als beim Erwachsenen (Andral und Gavaret).

Ein Einfluss des Geschlechtes auf die Zersetzungs- und Ernährungsvorgänge ist bisher nicht constatirt worden, wenn man von dem relativ grösseren Bedarf bei der Milchproduction, die einem beständigen Ansatz von Substanz am Körper gleich zu erachten ist, absieht.

Es liegt auf der Hand, dass zum Zwecke der Ernährung sowohl die äusseren Einflüsse als die von individuellen Zuständen abhängigen Verhältnisse Berücksichtigung zu finden haben.

Neben den verbrennlichen Bestandtheilen des Thierkörpers sind noch Stoffe von hervorragender Bedeutung, deren Gegenwart bisher stillschweigend vorausgesetzt wurde und die zusammen über zwei Drittheile des thierischen und menschlichen Körpers betragen: die unverbrennlichen Stoffe, Wasser und die Aschebestandtheile.

Beide gehören den organisirten Gebilden wie den Säften des Körpers als integrirende Theile an, doch sind deren Beziehungen zu den verbrennlichen Substanzen im Körper nur wenig bekannt.

Der Wassergehalt der einzelnen Organe und Flüssigkeiten eines Thieres ist sehr verschieden, aber er erhält sich für jeden Körpertheil unter den mannigfachsten Bedingungen innerhalb enger Grenzen, die nur in krankhaften Zuständen überschritten werden. Die gleichen Organe der verschiedensten Thiere dagegen enthalten, wenn man den Fettgehalt in Abrechnung bringt, annähernd die gleiche Wassermenge.

Beispielsweise ist der mittlere procentische Wassergehalt

1) In Organen eines Thieres:

Knochen	12
Gehirn	75
Blut	78
Glaskörper	98
Speichel	99

2) Im gleichen Organe verschiedener Thiere:

Fleisch vom Rind	77,7
„ „ Kalb	77,0
„ „ Schwein	76,4
„ „ Hund	76,0
„ „ Geflügel	76,0
„ „ Fisch	77,5

Im Thierkörper wird bei der Verbrennung der wasserstoffhaltigen Stoffe Wasser gebildet, das hier seine Verwendung finden kann. Hungernde Thiere, bei denen die Wasserausscheidung durch die Haut eine sehr geringe ist, nehmen deshalb in der Regel vorgesetztes Wasser nicht. Bei Nahrungsaufnahme genügt jedoch die im Körper selbst gebildete Wassermenge nicht, den Wasserbestand der Organe etc. zu erhalten. Mit den verbrennlichen Stoffen müssen daher auch stets Wasser oder Getränke zugeführt werden; ausschliesslich trockne Speisen können nur kurze Zeit hindurch aufgenommen werden (Chossat, Schuchardt).

Durch reichliche Wasseraufnahme wird der Wasserbestand des Körpers nicht andauernd geändert, da ein Ueberschuss im Körper nicht angesetzt, sondern alsbald aus ihm entfernt wird. Merkwürdig ist dagegen, dass bei ärmlicher Zufuhr, welche eine allmälige Eiweissabnahme des Körpers zur Folge hat, die Organe unter Beibehaltung ihres Volumens wasserreicher werden.

Eine grosse Anzahl von Beobachtungen bestätigt diesen physiologisch und hygienisch wichtigen Satz. Es genügt ein Beispiel anzuführen (Bischoff und Voit). Ein Hund verzehrte 41 Tage hindurch ausschliesslich Brod (und Wasser), bei welcher Fütterung das Thier trotz reichlichen Genusses seinen Eiweissbestand nicht erhalten konnte. In der genannten Zeit verhielt sich das Körpergewicht des Thieres und die Stickstoffaufnahme und Ausscheidung folgendermaassen:

Versuchstag	Körpergew. in kg
1.	35,0
7.	34,4
14.	34,4
21.	34,6
28.	34,1
35.	34,3
41.	34,7

Stickstoff aufgenommen im Brode	405,3 g
„ ausgegeben im Harn und Koth	531,7 g
Stickstoffverlust	126,4 g = 3717 g Muskelfleisch

Trotz der unbedeutenden Gewichtsveränderung in 41 Tagen hatte das Thier sonach nahezu 4 kg seines Körperfleisches eingebüsst; statt der hierbei verlorenen Eiweissmenge hatte der Körper vielleicht geringe Mengen von Fett, grösstentheils jedoch Wasser angesetzt. Der procentische Wassergehalt der Muskeln wird bei solcher Fütterung in der That höher als normal gefunden.

Das Verhalten des Körpergewichtes kann somit zur Beurtheilung der Ernährung eines Individuums durchaus nicht mit Sicherheit dienen.

Wie das Wasser, so sind auch die Aschebestandtheile zum Bestande des Thierkörpers gehörig; jeder Theil desselben hinterlässt beim Verbrennen eine Asche, die im Wesentlichen stets die nämlichen Bestandtheile (namentlich phosphorsaure Alkalien und Erden, Chloralkalien und Eisen) enthält (Liebig und seine Schüler). Die einzelnen Bestandtheile der Asche stehen entsprechend den Körpertheilen, denen sie zugehörten, in einem wechselnden Mengenverhältnisse zu einander; dagegen erhält man aus gleichen Gebilden verschiedener Thiere nach der Verbrennung annähernd dieselbe Menge sowohl wie procentische Mischung der Asche.

Der wachsende Körper bedarf somit zweifellos der Zufuhr der Asche- oder Mineralbestandtheile; ohne dieselbe gefütterte wachsende Thiere gehen allmälig zu Grunde (Chossat, Milne Edwards, Kemmerich).

Der erwachsene Organismus kann ohne Zufuhr der Aschebestandtheile mit verbrennlichen Substanzen und Wasser zwar seinen Eiweiss- und Fettbestand erhalten und selbst vermehren; allein die Menge der unverbrennlichen Theile vermindert sich hierbei allmälig, so dass unter eigenthümlichen Erscheinungen der Tod eintritt; die Verringerung des Aschegehaltes der Organe und Säfte ist dabei so gering, dass sie durch eine vergleichende Analyse eben zu erkennen ist (Forster).

Die bei dem beständigen Eiweisszerfall im Körper freiwerdenden Aschebestandtheile können vor ihrer Ausscheidung aus dem Körper theilweise wieder verwendet werden, ohne dass jedoch über die Art dieser Wiederverwendung Genaueres bekannt wäre. Um daher den Aschebestand der verschiedenen Körpertheile zu erhalten, müssen die Aschebestandtheile nicht in so grosser Menge zugeführt werden, als man früher vielfach für nothwendig hielt. Im Allgemeinen wird es nicht leicht vorkommen, dass ein Gemenge jener Substanzen, die der Mensch und die Thiere als Speisen geniessen, und welche deren Bestand an Eiweiss und Fett zu erhalten vermögen, ungenügende Mengen von Aschebestandtheilen enthält (Forster). Auch Kochsalz wird vom Menschen und manchen Thieren in so reichlicher Menge nicht etwa verbraucht, um den Kochsalzgehalt des Körpers zu erhalten — dazu genügen relativ kleine Mengen —, sondern aus Gründen, die bei einer Besprechung der Wirkung von Genussmitteln anzuführen sind.

Mit der Erkenntniss, dass der Zweck der Ernährung die Erhaltung oder Schaffung eines zu normalen Functionen geeigneten Körperbestandes sei und mit dem Streben, durch das Experiment am Thierkörper selbst die Bedingungen zu erkennen, unter welchen dieser Zweck zu erreichen, hat die moderne Ernährungslehre sich auf einen wesentlich anderen Boden gestellt als frühere Theorien *).

Die Kenntniss von den Vorgängen bei der Ernährung des Thieres setzt eine grosse Entwickelung in verschiedenen Wissenszweigen insbesondere der Chemie voraus. In den ältesten Zeiten wusste man daher nur, dass man ohne den Genuss von Speisen, die man dem Pflanzen- und Thierreich entnahm, allmälig unter Abmagerung und Schwächeerscheinungen zu Grunde geht. Darüber warum man essen müsse, hatte man natürlich ganz ungenügende Vorstellungen. Indess erkannte man doch sehr früh, dass die Nahrung einen Ersatz für einen beständigen Verlust diene, da man trotz der Speiseaufnahme den Erwachsenen nicht schwerer werden sah.

Hippokrates nahm an, dass der Körper durch eine insensible Hautausscheidung und vorzüglich durch Abgabe von Wärme oder Feuer, das als eine feine Materie galt, einen Verlust erleide, der durch die Speisen zu decken wäre. Aristoteles hatte die gleiche Ansicht. Was im Harn und Koth entfernt wird, sind nach Letzterem die Theile der Speisen, welche für den Körper unbrauchbar wären, das „Bittere“ genannt. Auch Claudius Galenus, der 600 Jahre später lebend die Erkenntniss physiologischer Vorgänge im Thiere bekanntlich in hohem Grade förderte, hatte der alten Anschauung nichts Neues hinzugefügt.

In einer langen auf Galenus folgenden Zeitperiode hatten die Lehren der Physiologie und damit die Ernährungslehre keinen besonderen Zuwachs gewonnen. Indessen hatte sich aus dem Bestreben, edle Metalle zu machen oder Arzneimittel und Lebenselixire zu finden, allmälig eine neue Wissenschaft, die Chemie, entwickelt, eine Entwickelung, der zu Folge manche Vorgänge im Thierkörper nunmehr mit chemischen Processen verglichen wurden. Nach Paracelsus trennte ein im Magen sitzendes Wesen, Archäus genannt, der vor kaum einer Generation

*) Die Geschichte der Ernährungstheorien ist umfassend dargestellt in: C. Voit, Ueber die Theorien der Ernährung thierischer Organismen; Rede, gehalten zur Feier des 109. Stiftungsfestes der bayer. Akademie der Wissenschaften. München 1868.

im schwäbischen Volksaberglauben als ein froschartiges Gebilde noch eine Rolle spielte, die aufgenommenen Speisen in ihr Gutes und Böses; das Böse derselben würde durch Harn, Koth und Athem aus dem Körper entfernt, das Gute oder die „Essenz" der Speisen diente für den Bedarf der Organe, wobei wie bei vielen chemischen Processen eine Wärmeentwickelung ohne Feuer stattfände.

Die auf Paracelsus folgende iatrochemische Schule, welche die bis dahin bekannten chemischen Processe zumeist als unter Aufbrausen und Wärmeentwickelung einhergehende Gährungen betrachtete, glaubte, dass auch im Thierkörper beim Zusammentreffen der in diesem gefundenen sauren Flüssigkeiten mit dem alkalischen Blute Gährungen erfolgten, welche einen Verlust bedingen; die Speisen, die einen gährungsfähigen Schleim enthielten, hätten diesen Verlust zu ersetzen. Die Bedingungen für den Verbrauch wurden hiernach, was einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den früheren Anschauungen bezeichnete, im Thierkörper selbst gesucht. Neben diesem durch die Gährungen veranlassten Verluste nahmen die fast gleichzeitig wirkenden Iatromathematiker einen durch Reibung bedingten Verlust an, den die Gebilde des Körpers bei der Bewegung erführen.

Die Entwickelung der Chemie im 17. Jahrhundert und die darauf folgende Phlogistontheorie Stahl's brachten keine wesentlichen Aenderungen in den Meinungen über die Vorgänge bei der Ernährung des Thieres. Eine gewaltige Umänderung aber erfolgte durch die von Lavoisier begründete Erkenntniss der Verbrennung.

Lavoisier entdeckte durch das Studium der Verbrennungsproducte die Elementarzusammensetzung der den Thieren und Pflanzen entstammenden Stoffe und erkannte, dass dieselben wesentlich Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, da sie bei der Verbrennung CO_2 und H_2O liefern. Er zeigte, dass die Thiere durch die Athmung Sauerstoff aufnehmen wie ein brennendes Stück Holz und unter Entbindung von Wärme Kohlensäure und Wasser abgeben. Wenn auch schon früher ein Bestandtheil der Luft zur Verbrennung wie zur Athmung als nothwendig erkannt worden, Lavoisier hat zuerst die Analogie der Vorgänge im Thierkörper und der Verbrennung dargethan.

Die Zersetzungen im Körper sind nach Lavoisier keine geheimnissvollen Gährungen, sondern chemische Processe, die in dem langsamen Verbrennen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Körperbestandtheile bestehen. Die Grösse der Zersetzung und somit der Bedarf an Nahrung wird durch den Verbrauch an Sauerstoff bestimmt.

Lavoisier hatte, bestimmte Ziele verfolgend, die Mannigfaltigkeit der von Thier und Mensch genossenen Substanzen unberücksichtigt gelassen. An Stelle der Hippokratischen Nahrungssubstanz, der „Essenz" des Paracelcus, des „Löslichen" von Papin, d'Arcet, Thaer und Einhof war, obwohl Haller schon eine verschiedene Wirkung einzelner Nahrungsbestandtheile angedeutet hatte, nunmehr die elementare Zusammensetzung resp. der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Nahrung getreten.

Die Auffindung des Stickstoffs als Hauptbestandtheil thierischer Stoffe durch Fourcroy sowie namentlich die Fortschritte der organischen Analyse führten allmälig dazu, immer mehr charakteristische Stoffe aus Pflanzen und Thieren zu isoliren (Gay-Lussac, Thénard, Chevreul u. A.). So konnte man bald besondere Stoffe, wie Schleim, Zucker, das fette Oel, Eiweiss und Kleber aus dem Pflanzenreiche, Leim, Faserstoff, Eiweiss, Käsestoff und Fett aus dem Thierreiche als Nahrungsstoffe bezeichnen. Der Engländer Prout und der französische Physiologe Magendie theilten dieselben in verschiedene Klassen ein. Der Letztere schied sie nach ihrem Gehalte an Stickstoff, Prout dagegen legte die Zusammensetzung der Milch, die für den jugendlichen Organismus die einzig fertige Nahrung bilde, seiner Eintheilung zu Grunde und unterschied als besondere Nahrungsstoffe die Saccharina (Zucker, Stärke und Gummi), Oleosa (Oele und Fette) und Albuminosa (die animalischen Stoffe und das pflanzliche Gluten).

Die Bedeutung der einzelnen Stoffe für den Thierkörper wusste man jedoch nicht zu trennen, da man annahm, dass sie durch einen besonderen Assimilationsprocess, zum Theil unter Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff, sich in die Substanz des Thierkörpers verwandelten. Versuche indess, die von Tiedemann und Gmelin, Macaire, Marcet und Magendie angestellt wurden, ergaben, dass Thiere, die nur mit einfachen Nahrungsstoffen gefüttert wurden, allmälig zu Grunde gingen. Man schloss daraus, dass zur Erhaltung des Lebens eine gewisse Abwechselung und Mannigfaltigkeit in dem Gebrauche der Nährstoffe nothwendig sei.

Die den deutschen Physiologen fast unbekannt gebliebenen Errungenschaften der französischen Chemiker und Physiologen von Lavoisier an wurden von

Liebig — Hand in Hand mit der durch ihn gewaltig geförderten Entwickelung der organischen Chemie — in geistreicher Weise schärfer gefasst und erweitert.

In der Nahrung der Pflanzenfresser wurden die gleichen Stoffe gefunden wie in der der Fleischfresser, die näheren Bestandtheile des Thierkörpers sowie die Zersetzungsproducte in demselben dargestellt (Mulder, Liebig). Es gelang die Hauptbestandtheile des Körpers und seiner Nahrung durch Einwirkung chemischer Reagentien zu zerlegen und die Beziehungen der einzelnen Substanzen zu einander zu erkennen. Auf die Erfahrungen im chemischen Laboratorium gestützt, verglich Liebig die den Körper zusammensetzenden Stoffe mit den intermediären Producten der Zersetzung und den vom Körper ausgeschiedenen Stoffen, und entwarf auf dieser Grundlage eine umfassende Theorie der thierischen Ernährung.

Der Thierkörper ist hiernach nicht im Stande, niedere Verbindungen in höhere zu verwandeln *), sondern er nimmt dieselben, direct oder indirect, von der sie bereitenden Pflanze. Da der Körper vorzüglich aus Eiweiss, Fett, Asche und Wasser besteht, so müssen diese Stoffe in dessen Nahrung vorhanden sein.

Aus dem Eiweiss mit den Aschebestandtheilen oder Salzen sind die Organe zusammengesetzt, welche durch die an ihnen ablaufenden Thätigkeitsäusserungen unter Zerstörung der eiweissartigen Substanz derselben eingerissen werden. Was so durch die tägliche Arbeit an Eiweiss zu Grunde geht, muss durch das Eiweiss der Nahrung mit Salzen stets wieder neu aufgebaut werden. Das Eiweiss ist daher das plastische Nahrungsmittel und die Quelle der Muskelkraft.

Durch die Athmung wird, schloss Liebig, meist mehr Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen, als das bei der Arbeit zerfallende Eiweiss bis zu seiner völligen Zerstörung in Harnstoff, Kohlensäure und Wasser bedarf; dieser Sauerstoff ist die Ursache der Zersetzung der Fette und der von aussen aufgenommenen Kohlehydrate, die bei ihrer Verbrennung die dem Thiere nöthige Wärme liefern. Die stickstofffreien Substanzen in der Nahrung wurden daher Respirationsmittel genannt.

Durch diese scharfe Trennung, die einen Wendepunkt in der Anschauung der Vorgänge bei der Ernährung bezeichnet, war nunmehr eine bestimmte Vorstellung über die Bedeutung der einzelnen Nährstoffe und der gemischten Nahrung gewonnen und somit klar gelegt, dass das genossene Eiweiss nur für das Eiweiss im Körper, Fette und Kohlehydrate der Nahrung nur für das Fett im Körper eintreten können.

Die durch Liebig's Aufstellungen angeregten Untersuchungen mehrerer Physiologen, wie Frerichs, Bidder und Schmidt, Bischoff, schienen die neuen Ideen völlig zu bestätigen. Indess zeigten sich gleich anfangs einige Widersprüche, die jedoch auf speculativem Wege mit den bestehenden Vorstellungen in Einklang gebracht wurden. Insbesondere ergab sich, dass, wie man glaubte neben der Arbeit, auch die Zufuhr von Eiweissstoffen die Eiweisszersetzung steigere. Man nahm nun an, dass nur ein Bruchtheil des aufgenommenen Eiweisses zum Wiederaufbau der Organe diente und zwar nur so viel als im hungernden und arbeitenden Menschen zerstört würde. Das mehr aufgenommene Eiweiss würde gleich dem Fett und den Kohlehydraten nur zur Erzeugung von Wärme verwendet und wäre deshalb für gewöhnlich im Ueberschusse zugeführt.

Das nannte man die Lehre von der Luxusconsumtion, nach welcher neben den stickstofffreien Stoffen, die die Körperwärme lieferten, dem Thiere zur Erhaltung seiner Thätigkeit nur so viel Eiweiss zugeführt werden müsste, als beim Hunger zerfällt. Die Consequenzen dieser Lehre haben auf die Praxis der Ernährung glücklicher Weise nur wenig Einfluss geübt.

Bei dieser Lage begann Voit seine Untersuchungen, die allmälig und unter Beihülfe Pettenkofer's und Anderer zu den auf sorgfältige Experimente am thierischen Organismus gegründeten Auffassungen führte, die oben dargestellt wurden. Nicht die Ermöglichung der täglichen Arbeit erscheint nunmehr als Aufgabe der Eiweisszufuhr, denn auch der nicht thätige Körper bedarf des Eiweisses; auch nicht die Erhaltung der Körperwärme ist der Zweck der Zufuhr von Fetten und Kohlehydraten und des vermeintlich überschüssigen Eiweisses, denn ohne besondere Einrichtungen, welche Thier und Mensch, unabhängig von der Nahrung, besitzen, könnten dieselben trotz reichlichster Zufuhr ihre Körper-

*) Neuere Behauptungen, dass der Thierkörper die Eigenschaft besitze aus Zersetzungsproducten, wie etwa Harnsäure mit Hülfe von Fetten und Kohlehydraten und dgl., Eiweissstoffe aufzubauen, sind Folge einer irrthümlichen Auffassung der Beziehungen des Körpergewichtes und der Harnstoffausscheidung zu dem Eiweissbestande des Thieres, und zum Theil bereits experimentell widerlegt.

wärme nicht bewahren. Wenn auch die Zersetzung und Oxydation organischer Substanzen zweifellos die Kräfte für den Thierkörper liefert, so sind die Beziehungen der einzelnen Stoffe hierzu noch nicht so bekannt, um eine Theorie darauf zu gründen.

Die Aufgabe der Ernährung des thierischen Organismus ist die Erhaltung seines stofflichen Bestandes in einer solchen Weise, dass dessen sämmtliche Functionen normal verlaufen können. Wie das durch die Zufuhr bestimmter Stoffe unter wechselnden Bedingungen geschehen kann, ist früher auseinander gesetzt worden. Demnach sind Nahrungsstoffe die Substanzen, welche die Abgabe irgend eines zur Zusammensetzung des Körpers gehörigen Stoffes verhüten, und Nahrung ist die Summe der Nahrungsstoffe, welche den stofflichen Bestand des Thierkörpers erhält oder, wie beim Wachsthum, der Mästung etc., auf einen gewünschten Bestand bringt*). *Fst.*

Ersbyit von Ersby bei Pargas in Finnland, zweifach-rechtwinkelig spaltbar, farblos bis weiss mit specif. Gewicht = 2,723. Enthält nach G. vom Rath[1]) 44,26 Kieselsäure, 30,37 Thonerde, 20,17 Kalkerde, 0,15 Magnesia, 1,15 Kali, 2,75 Natron, wonach es zum Wernerit gerechnet wurde, wogegen A. Nordenskiöld[2]) es für klinorhombisch oder anorthisch ansieht, Wiik auch Zwillingsstreifung fand, wonach es zum Labradorit oder Anorthit gehören könnte. *Kt.*

Erstarrung, Erstarrungspunkt s. unter Schmelzen.

Erubescit syn. Bornit.

Erucasäure, Brassinsäure. Der Oelsäurereihe angehörende Fettsäure, von Darby[1]) als Glycerid im Oel von weissem Senf (*Semen erucae*) nachgewiesen; findet sich auch im schwarzen Senfsamen[2]), im Rüböl[3])[4]) (von *Brassica campestris*) und im Traubenkernöl[5]). Formel $C_{22}H_{42}O_2$.

Zur Darstellung der Erucasäure wird eines der genannten Oele mit Bleioxyd verseift, und die Bleiseife mit kaltem Aether behandelt; das ungelöst zurückbleibende erucasaure Salz wird mittelst Säure zersetzt, und die Fettsäure aus Alkohol krystallisirt.

Die Erucasäure krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich sind und bei 34° schmelzen. Die Säure ist nicht unzersetzt flüchtig; an der Luft längere Zeit auf 100° erwärmt, bräunt sie sich und erniedrigt ihren Schmelzpunkt[3]). Mit Brom verbindet die Säure sich direct ohne Abscheidung von Wasserstoff zu Erucasäuredibromid $C_{22}H_{42}O_2 . Br_2$ (s. unten). Mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt bildet Erucasäure die krystallisirbare Fettsäure $C_{22}H_{44}O_2$, welche mit der Behensäure von Völcker (s. Bd. I, S. 994) isomer und wahrscheinlich identisch ist[2]).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure[3]) auf Erucasäure bildet sich die isomere Erucadinsäure $C_{22}H_{42}O_2$, welche wohl mit der durch Kochen von Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure erhaltenen Brassidinsäure[6]) $C_{22}H_{42}O_2$ identisch ist.

Durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Erucasäure bildet sich neben anderen Producten auch Brassylsäure[6]) (s. S. 67).

Beim Schmelzen von Erucasäure mit Kalihydrat[5]) bildet sich Essigsäure und Arachinsäure = $C_{20}H_{40}O_2$.

Derivate der Erucasäure.

Erucadinsäure.

Brassidinsäure[6]). Aus Erucasäure von Websky[3]) durch Einwirkung von salpetriger Säure, von Haussknecht[6]) durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure bis zur anfangenden Gasentwickelung erhalten; sie verhält sich zur Erucasäure wie Elaïdinsäure zur Oelsäure. Formel $C_{22}H_{42}O_2$. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen, welche bei 60° schmelzen; sie löst sich in Alkohol oder Aether weniger leicht als Erucasäure. Die Säure färbt sich an der Luft auf 120°

---

*) Die Anwendung der dargelegten Gesetze auf die specielle Ernährung des Menschen siehe im Art. „Kost des Menschen."

[1]) Pogg. Ann. *144*, S. 384. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 1858, S. 313.

Erucasäure: [1]) Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 1. — [2]) Goldschmidt, Wien. Acad. Ber. *70*, S. 451; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 920. — [3]) Websky, J. pr. Chem. *58*, S. 449. — [4]) Städeler, Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 133. — [5]) Fitz, Dt. chem. Ges. 1871, S. 442, 910. — [6]) Haussknecht, Ann. Ch. Pharm. *143*, S. 40. — [7]) Otto, Ebend. *135*, S. 226.

erhitzt. Mit Brom bildet Brassidinsäure ein Dibromid $C_{22}H_{42}O_2 . Br_2$, welches aus Alkohol in farblosen Krystallen sich abscheidet, die bei 54° schmelzen und bei nahe 40° erstarren. Mit alkoholischer Kalilauge auf 210° erhitzt, bildet es Behenolsäure (s. unten); Natriumamalgam entzieht erst bei längerer Einwirkung alles Brom und regenerirt Brassidinsäure [6]).

Die Erucadinsäure bildet Salze $C_{22}H_{41}O_2 . M$; das Natronsalz $C_{22}H_{41}O_2 . Na$ krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche erst über 200° unter Bräunung schmelzen; auch das Kali- und das Magnesiasalz krystallisiren aus Alkohol. Die Salze von Baryt, Blei, Kalk und Silber sind in Wasser und Alkohol unlöslich [6]); das Bleisalz ist auch in warmem Aether sehr löslich.

Erucasäuredibromid.

Diese Säure $C_{22}H_{42}O_2 . Br_2$ ist von Otto [7]) zuerst dargestellt, von Haussknecht [6]) näher untersucht. Sie bildet sich leicht, wenn Erucasäure mit Wasser übergossen mit Brom versetzt wird. Sie scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen weissen Krystallwärzchen ab, die bei 42° bis 43° schmelzen und durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wieder zu Erucasäure regenerirt werden. Das Dibromid bildet mit Baryt $= (C_{22}H_{41}O_2Br)_2 . Ba$ und Blei $= (C_{22}H_{41}O_2)_2 . Pb$ pflasterähnliche leicht zersetzbare Niederschläge [7]).

Wird Erucasäuredibromid mit alkoholischer Kalilösung gemischt, so bildet sich Monobromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$, welche durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden allmälig zu einer gelblichen Masse erstarrt; die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 33°. Sie verbindet sich mit Brom zu Monobromerucasäuredibromid $C_{22}H_{41}BrO_2Br_2$, welches bei nahe 32° schmilzt; es ist sauer und bildet amorphe weiche fadenziehende Salze. Alkoholische Kalilauge entzieht dem Dibromid Brom; die hierbei erhaltene Säure ist nicht näher untersucht [6]).

Beim längeren Erhitzen von Erucasäuredibromid mit 4 bis 5 At. Kalihydrat [6]) in alkoholischer Lösung auf 145° bildet sich Behenolsäure (s. unten) neben einem braunen Oel.

Wird Erucasäuredibromid mit einem grossen Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd und mit Wasser zusammengerieben, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein Oel ab, welches Oxyerucasäure und Dioxybehensäure (s. unten) enthält [6]).

Behenolsäure

$C_{22}H_{40}O_2$, aus Erucasäuredibromid [6]) durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung unter Zusatz von Salzsäure erhalten (s. oben), krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Krystallnadeln, die sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in absolutem Alkohol und Aether lösen und bei 57° schmelzen.

Die Behenolsäure bildet mit Brom ein Dibromid $= C_{22}H_{40}O_2 . Br_2$, glänzende weisse Blättchen, die bei 46° bis 47° schmelzen, und ein Tetrabromid *) $= C_{22}H_{40}O_2 . Br_4$, weisse glänzende Blättchen, die bei nahe 78° schmelzen. Beiden Bromiden wird durch alkoholische Kalilösung Brom entzogen; durch Natriumamalgam wird eine bromfreie bei 33° schmelzende Säure erhalten, wahrscheinlich Erucasäure [6]).

Mit rother rauchender Salpetersäure behandelt bildet Behenolsäure ein flüssiges Oel und zwei feste Säuren, Dioxybehenolsäure und Brassylsäure. Bei der Destillation des Oeles mit Wasserdämpfen geht ein flüchtiges durchdringend riechendes Oel über, das Aldehyd der Brassylsäure, von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_3$; mit Brom und Wasser behandelt giebt es Brassylsäure.

Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$ krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen gelblichen Schuppen, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich sind und bei nahe 90° schmelzen. Die Salze der Dioxybehenolsäure sind $= C_{22}H_{39}O_4 . M$; die Alkalisalze scheiden sich aus Alkohol in Krystallrinden ab; das Silbersalz $C_{22}H_{39}O_4 . Ag$ ist ein weisser ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Von den Salzen der Behenolsäure $C_{22}H_{39}O_2 . M$ sind nur die Alkalisalze in Wasser löslich. Das Ammoniaksalz krystallisirt in farblosen Blättchen; Kali- und Natronsalz bilden warzenförmige Krystalle. Das Barytsalz $(C_{22}H_{39}O_2)_2 . BaO$ durch Fällung erhalten ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ebenso verhalten sich Kalk- und Strontiansalz. Magnesiasalz $C_{22}H_{39}O_2 . Mg + 3H_2O$ krystallisirt aus siedendem Alkohol, verwittert aber an der Luft. Das Silbersalz $C_{22}H_{39}O_2 . Ag$ ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

---

*) Haussknecht vermuthet, dass diese Säure Tetrabromerucasäure ist $= C_{22}H_{38}Br_4O_2$.

Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ bildet blass röthliche Schuppen, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser sind; sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schmelzen bei 108,5° und erstarren bei 105°.

Die Salze sind $C_{11}H_{18}O_4 . M_2$; die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze sind unlöslich darin. Ammoniak- und Natronsalz sind krystallisirbar; das Kalksalz $= C_{11}H_{18}O_4 . Ca + 3H_2O$; das Silbersalz $C_{11}H_{18}O_4 . Ag_2$ färbt sich am Licht violett.

Oxyerucasäure

$C_{22}H_{42}O_3$ bildet sich durch Einwirkung von Silberoxyd auf Erucasäuredibromid oder auf Monobromerucasäure [6]). Aus dem Barytsalz abgeschieden bildet sie ein dickflüssiges Oel, leichter als Wasser, unlöslich darin, aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Ihre Salze $C_{22}H_{41}O_3 . M$ sind amorph; die Alkalisalze sind in Wasser, das Barytsalz ist in Aether löslich [6]).

Dioxybehensäure

$C_{22}H_{44}O_4$ wird aus Erucasäuredibromid und Silberoxyd sowie beim Kochen von Oxyerucasäure mit Kalilauge erhalten; durch Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt bildet sie kleine Krystallkörner, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen und bei 127° schmelzen. Die Salze sind $C_{22}H_{43}O_4 . M$; die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Kalisalz $C_{22}H_{43}O_4 . K$ bildet körnige Krystalle; das Natronsalz krystallisirt aus Alkohol in Körnern, die bei 205° schmelzen. Ammoniaksalz ist dem Natronsalz ähnlich. Das durch Fällen erhaltene Barytsalz $= (C_{22}H_{43}O_4)_2 . Ba$.

Die Salze der Erucasäure $C_{22}H_{41}O_2 . M$ verhalten sich wie die Salze der anderen Fettsäuren; die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich, ihre Lösungen werden durch Erdalkalisalze sowie durch Salze der schweren Metalloxyde gefällt. Das Barytsalz $(C_{22}H_{41}O_2)_2 . Ba$ wird durch Fällen dargestellt, aus heissem Alkohol krystallisirt es in kleinen Schuppen. Das Bleisalz $(C_{22}H_{41}O_2)_2 . Pb$ ist in Aether in der Kälte sehr wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich; 1 g Bleisalz löst sich bei 16° in etwa 450 ccm Aether, in der Siedhitze in etwa 17 ccm [5]). Natronsalz $C_{22}H_{41}O_2 . Na$ erstarrt in heissem absoluten Alkohol gelöst beim Erkalten zu einer Gallerte. Das Silbersalz $C_{22}H_{41}O_2 . Ag$, ein weisser käsiger Niederschlag, färbt sich bald am Licht. *Fg.*

Erucin [1]). Ein aus feuchtem weissen Senfsamen durch Aether ausziehbarer schwefelfreier Körper, der ein feines gelbweisses nicht krystallinisches Pulver giebt, welches sich nicht in Wasser oder wässerigen Alkalien, wenig in kochendem Weingeist, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl löst.

Erusibit nannte Shepard [2]) ein unbestimmtes, in Wasser unlösliches Eisensulfat.

Ervalenta. Unter diesem Namen ward früher ein Pulver, wesentlich gedämpftes Linsenmehl, mit den gewöhnlichen Mitteln der Reclame als unschätzbares Nahrungs- und Heilmittel empfohlen.

Ervum. Die Samen von *E. Lens* L., einer Leguminose, sind die Linsen; sie enthalten lufttrocken 34 bis 35 Proc. Stärkmehl (Krocker [1]); Horsford [2]) fand in 100 Thln.: 13,0 Wasser, 30,4 stickstofffreie Substanzen und 2,6 Asche. Poggiale [3]) fand in 100 Thln. lufttrockner Substanz die unter (1) angegebenen Bestandtheile; Fresenius nimmt im Mittel die unter (2) angegebenen Bestandtheile:

	1	2		1	2
Stärke	—	35,5	Fett	1,5	2,5
Gummi	44,0	7,0	Pectin und Faserstoff	7,7	12,0
Zucker	—	1,5	Asche	2,4	2,3
Legumin	29,0	25,0	Wasser	15,4	14,0

Nach Levi [4]) enthalten 100 Thle. Asche der Linsen: 34,6 Kali, 9,5 Natron, 6,3 Kalk, 2,5 Manganoxyd, 2,0 Eisenoxyd, 1,3 Kieselsäure, 36,2 Phosphorsäure und 7,6 Chlornatrium.

Linsenstroh enthält nach Boussingault [5]) 1,1 Proc. Stickstoff; nach Sprengel enthält es lufttrocken in 100 Thln.: 27 durch Wasser und 34 durch schwache

---

[1]) Simon, Pogg. Ann. *44*, S. 600. — [2]) Sill. Am. J. [2] *28*, p. 129.

Ervum: [1]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 224. — [2]) Ebend. S. 199. — [3]) J. pharm. [3] *30*, p. 180, 255; Chem. Centr. 1856, S. 753. — [4]) Ann. Ch. Pharm. *50*, S. 421. — [5]) Ann. ch. phys. [2] *67*, p. 408.

Lauge ausziehbare Bestandtheile, 37 Holzfaser und 3,9 Asche; diese enthält: 10,8 Kali, 52,3 Kalk, 3,0 Manganoxyd und 0,9 Eisenoxyd, 12,3 Phosphorsäure, 1,0 Schwefelsäure, 17,6 Kieselsäure und 2,1 Chlornatrium.

Nach Schwarz liefert 1 Hectare Ackerland im Mittel 1360 kg Körner und darin etwa 30 kg Asche, und 3700 kg Stroh mit ungefähr 144 Aschenbestandtheilen (Fresenius). *Fg.*

Eryglucin syn. Erythroglucin s. Erythrit.

Eryl nannte Berzelius das Radical $C_{13}H_7$, welches er in einigen Benzoylderivaten annahm.

Erypikrin syn. Erythrinbitter.

Erysimum. *E. alliaria* L. oder *Alliaria officinalis* Dec., Knoblauchkraut, enthält im Kraut Schwefelcyanallyl[1]; das ätherische Oel des Samens (0,6 Proc.) enthält auch Allylrhodanür[2]), zuweilen auch Allyloxyd (Knoblauchöl).

Erythraeminsäure s. unter Drachenblutbaum (Bd. II, S. 1010).

Erythrarsin s. unter Arsendimethylverbindungen (s. B. I, S. 772).

Erythreïn, Erythrinroth von Heeren s. unter Erythrin (S. 69).

Erythrelinsäure s. unter Erythrin (S. 69).

Erythride s. unter Erythrit (S. 71).

Erythrilin, Erythrylin von Kane[3]) ist unreines Erythrin.

Erythrin, Kobaltblüthe, klinorhombisch, isomorph mit Vivianit. Die Krystalle sind klein, nadel- bis haarförmig, doch lassen sich nicht selten die Längs- und Querflächen, Prismen, ein Querhemidoma mit 55° 9′ Neigung gegen die Querflächen und andere Gestalten erkennen. Die meist auf-, auch eingewachsenen Krystalle sind büschel- bis sternförmig gruppirt, bisweilen kugelig; die sehr feinen bilden Efflorescenzen und Ueberzüge, auch findet er sich erdig, als Anflug, bisweilen derb. Vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, dünne Spaltungsblättchen sind etwas biegsam. Karmesin- bis pfirsichblüthroth (durch Verwitterung bisweilen grün), glasglänzend auf den Krystall-, perlmutterglänzend auf den Spaltungsflächen, durchsichtig bis kantendurchscheinend, milde, hat H. = 2,5 und specif. Gew. = 2,9 bis 3,0. Wesentlich 1 CoO, 1 As_2O_5 und 8 H_2O *) mit geringen stellvertretenden Mengen von NiO, FeO und CaO. Im Kolben erhitzt wird er blau, auch grün oder braun (der eisenhaltige), schmilzt vor dem Löthrohre auf Kohle zu grauer Kugel, ist in Salzsäure löslich. Der als Efflorescenz und Beschlag vorkommende ist meist unrein. *Kt.*

Erythrin von Kane oder Pseudoerythrin von Heeren ist durch Erhitzen von Erythrin mit Alkohol erhaltener Orsellinsäure-Aether (s. S. 69).

Erythrin ist auch das rothe Monäthyltetrabromfluoresceïn genannt (s. unter Fluoresceïn).

Erythrin, Erythrinsäure, Zweifach-Orsellinsäure-Erythritäther $C_{10}H_{22}O_{10} = C_4H_8O_4 . (C_8H_7O_3)_2$. Eine farblose Flechtensäure, von Heeren[1]) (1830) zuerst dargestellt, später von Schunck[2]), Stenhouse[3]), Strecker[4]), Hesse[5]) u. A. näher untersucht; de Luynes[6]) zeigte, dass es eine Verbindung von Orsellinsäure mit Erythrit sei, und bei der Zersetzung diese beiden Producte gebe. Erythrin findet sich in verschiedenen Flechten, in *Roccella tinctoria* (Heeren), *R. fuciformis* Ach. (Schunck, Stenhouse).

---

[1]) Wertheim, Ann. Ch. Pharm. *52*, S. 52. — [2]) Pless, Ebend. *58*, S. 36. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *39*, S. 31.

*) Kersten, Pogg. Ann. *60*, S. 251, der von Schneeberg in Sachsen; Bucholz, Gehl. J. [2] *9*, S. 308, der von Riechelsdorf in Hessen; Laugier, Mém. de Mus. d'hist. nat. *9*, p. 233, der von Allemont im Dauphiné in Frankreich; Lindacker, Vogl's Joachimsthal S. 160, der von Joachimsthal in Böhmen; Petersen, Pogg. Ann. *134*, S. 86, der von Wittichen in Baden.

Erythrin, Erythrinsäure etc.: [1]) Schweigg. J. *59*, S. 313. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *61*, S. 64. — [3]) Ebend. *68*, S. 72; *125*, S. 353. — [4]) Ebend. *68*, S. 111. — [5]) Ebend. *117*, S. 304. — [6]) Ann. ch. phys. [4] *2*, p. 385. — [7]) Dingl. pol. J. *161*, S. 356. — [8]) Hesse, Ann. Ch. Pharm. *139*, S. 22. — [9]) Bull. soc. chim. [2] *2*, p. 424. — [10]) Ann. Ch. Pharm. *134*, S. 243.

Zur Darstellung von Erythrin werden die Flechten nach dem Einweichen in Wasser mit Kalkmilch versetzt; die klare Lösung wird rasch mit Salzsäure, besser mit Kohlensäure gefällt, und der Niederschlag nach dem Abpressen mit Alkohol auf höchstens 50^0 bis 60^0 erwärmt; aus dem Filtrat krystallisirt Erythrin, welches durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gereinigt wird.

Das Erythrin krystallisirt aus Alkohol in farblosen sternförmig gruppirten feinen geruchlosen und geschmacklosen Nadeln, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 100^0 verlieren; es löst sich in 240 Thln. kochendem Wasser, aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch oder in Flocken ab; es löst sich bei 20^0 in 328 Thln. Aether, leicht in Alkohol; bei 100^0 getrocknet schmilzt es bei 137^0, erstarrt beim Erkalten aber nicht krystallinisch. Stärker erhitzt wird es zersetzt; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt etwas Orcin. In wasserhaltendem Aether gelöst mit Brom versetzt bildet es Tribromerythrin, welches in feinen Nadeln $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt. Chlor zersetzt wässeriges Erythrin, die Producte sind nicht weiter untersucht. Starke Jodwasserstoffsäure zersetzt das Erythrit des Erythrins und bildet Butyljodür.

Erythrin wird beim Kochen mit Wasser zersetzt; es bildet sich Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$ und Orsellinsäure (Erythrelinsäure nannte Stenhouse diese Säure zuerst) $C_8H_8O_4$, welche letztere bei fortgesetztem Kochen theilweise in Orcin $C_7H_8O_2$ und Kohlensäure CO_2 zerfällt. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich neben Pikroerythrin Orsellinsäureäther (Erythrin von Kane); Holzgeist und Amylalkohol wirken in analoger Weise zerlegend. Die gleiche Zerlegung wie Wasser bewirken wässerige Alkalien, auch Kalk und Baryt beim Erhitzen, nur wird das Pikroerythrin leicht weiter zerlegt in Erythrit (s. d.) und Orsellinsäure, und letztere zerfällt dann weiter in Orcin und Kohlensäure.

Die wässerige mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Erythrin absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und färbt sich roth, hierbei bilden sich verschiedene Producte, besonders ein rother Körper, Erythreïn, Erythrinroth oder Flechtenroth von Heeren[4]), wohl unreines Orceïn (s. Orseille und Persio); wird die rothe ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium gefällt, so bildet sich ein purpurrother Niederschlag[7]), der sogenannte *Pourpre français*. Chlorkalklösung färbt das Erythrin violett; überschüssiges Chlor zerstört die Farbe. Silberlösung fällt die ammoniakalische Lösung von Erythrin weiss, beim Erhitzen scheidet sich ein Silberspiegel ab. Die alkalische Lösung von Erythrin wird durch Goldchlorid nicht verändert; durch wenig Eisenchlorid wird sie purpurroth, bei Zusatz von Ammoniak gelb gefärbt ohne Fällung des Eisens. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird Erythrin zersetzt unter Entwickelung von salpetriger Säure; in der Kälte löst es sich ohne dieses Gas zu bilden. Schwefelsäurehydrat löst Erythrin in der Kälte, Wasser scheidet es unverändert ab; beim Erhitzen der Säure entwickelt sich schweflige Säure.

Wässeriges Erythrin löst Magnesia; diese Lösung giebt mit Bleizucker einen weissen Niederschlag $(C_{20}H_{19}O_{10})_2 \cdot Pb_3 + 3H_2O$.

Pikroerythrin, Erythrinbitter von Heeren, Erypikrin, Amarythrin von Kane, Einfach-Orsellinsäure-Erythritäther $= C_{12}H_{16}O_7 = C_4H_9O_4 \cdot C_8H_7O_3$. Von Heeren[1]) zuerst durch Kochen von Erythrin mit wässerigen Alkalien erhalten, später von Schunck[2]), besonders von Stenhouse[3]) genauer untersucht.

Pikroerythrin bildet sich beim Kochen von Erythrin mit Wasser oder wässerigen Alkalien durch Entziehung von 1 At. Orsellinsäure. Zu seiner Darstellung versetzt man Erythrin mit wenig Kalk- oder Barytwasser, erhitzt kurze Zeit, fällt die gebildete Orsellinsäure mit Salzsäure, aus dem stark eingedampften Filtrat krystallisirt Pikroerythrin, welches durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle gereinigt wird[3]).

Nach Hesse[8]) wird es am leichtesten rein erhalten durch Kochen von Erythrin mit Amylalkohol; nach dem Abdampfen im Wasserbade scheidet sich auf Zusatz von Wasser Orsellinsäure-Amyl als farbloses Oel ab, und aus der bei 40^0 abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich wasserhaltendes Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$ in weissen seideglänzenden Krystallen ab, die eigenthümlich süss und stark bitter schmecken, an der Luft verwittern, sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Pikroerythrin schmilzt in der Hitze; stärker erhitzt wird es zersetzt und es sublimirt Orceïn. Es wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert; nur schwierig beim längeren Kochen mit Wasser, leicht beim Kochen mit wässerigen Alkalien, mit Baryt- oder Kalkwasser unter Bildung von Erythrit (s. d.) und Orsellinsäure, welche letztere dann in Orcin und Kohlensäure zerfällt. Die ammo-

niakalische Lösung von Pikroerythrin färbt sich an der Luft schnell roth. Chlorkalk färbt es zuerst roth, dann braun und gelb. Bei Gegenwart von Aether nimmt Pikroerythrin leicht Brom auf und bildet Dibrompikroerythrin $= C_{12}H_{14}Br_2O_7$. Goldchlorid und Silberlösung wird beim Erwärmen mit Pikroerythrin leicht reducirt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt, Ammoniak zerstört die Farbe und fällt das Eisenoxyd.

Beta-Erythrin.

Von Menschutkin[9]) und Lamparter[10]) aus einer nicht völlig entwickelten Varietät von *Roccella fuciformis* dargestellt; homolog dem Erythrin. Formel $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$. Es wird durch Behandeln mit Kalkwasser und Fällen mit Säuren wie Erythrin dargestellt. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es zeigt gegen Chlorkalk, Luft und wässerige Alkalien, Wasser und Alkohol ein analoges Verhalten wie Erythrin. Die Lösung in wenig Ammoniak giebt mit Silbersalz einen röthlichen, mit Bleiessig einen weissen Niederschlag, letzterer $= C_{21}H_{20}O_{10} . Pb_2$.

Beta-Erythrin schmilzt bei 115° unter Kohlensäureentwickelung[10]). Beim Erhitzen von β-Erythrin mit Alkohol bildet sich leicht Orsellinsäure-Aethyl $C_8H_7O_4 . C_2H_5$ und β-Pikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$; dieses ist also nicht dem Pikroerythrin homolog, sondern enthält H_2O weniger als die homologe Verbindung. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; es reagirt schwach sauer, die wässerige mit Ammoniak versetzte Lösung giebt mit Bleiessig einen weissen Niederschlag, der Silberniederschlag wird rasch schwarz. Chlorkalk färbt die Lösung von β-Pikroerythrin roth, Brom bildet dabei eine in Wasser und Aether lösliche Verbindung. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es unter Abscheidung von Kohlensäure CO_2 in β-Orcin $C_8H_{10}O_2$ und Erythrit $C_4H_{10}O_4$.

Danach ist das Beta-Pikroerythrin: $C_{13}H_{16}O_6 + H_2O =$ Everninsäure-Erythrit $= C_4H_9O_4 . C_9H_9O_3$, und das Beta-Erythrin $C_{21}H_{24}O_{10} =$ Orsellinsäure-Everninsäure-Erythrit $C_4H_8O_4 . C_8H_7O_3 . C_9H_9O_3$. *Fg.*

Erythrinbitter syn. Pikroerythrin s. unter Erythrin (S. 69).

Erythrinroth syn. Erythreïn unter Erythrin (s. S. 69).

Erythrinsäure syn. Erythrin.

Erythrische Säure syn. Alloxan (s. Bd. I, S. 295).

Erythrit im Gestein der Kilpatrikhügel bei Glasgow und in den Mandelsteinen von Bishoptown in Schottland, derb, nicht deutlich spaltbar, fleischroth, mit H. = 6,0 und specif. Gewicht = 2,54, enthält nach Thomson*) 67,90 Kieselsäure, 14,0 Thonerde, 2,7 Eisenoxyd, 1,0 Kalkerde, 3,25 Magnesia, 7,5 Kali, 1,0 Wasser. Könnte unreiner, zersetzter Orthoklas sein. *Kt.*

Erythrit, Erythromannit, Erythoglucin, Eryglucin, Erythroglycin, Pseudoorcin, Phycit. Ein dem Mannit sich anreihender Körper, ein vieratomiger Alkohol, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$. Von Stenhouse[1]) (1848) zuerst aus verschiedenen Flechten dargestellt, von ihm, von Strecker[2]), von Hesse u. A. untersucht. Lamy[3]) stellte durch Ausziehen von *Protococcus vulgaris* mit Alkohol den Phycit dar, welchen er später[4]) als identisch mit Erythrit erkannte.

Erythrit wird durch Zersetzung des in verschiedenen Flechten besonders in *Roccella Montagnei, R. fuciformis* u. a. sich findenden Erythrins dargestellt; Erythrin oder Pikroerythrin, Verbindungen des Erythrits mit verschiedenen Flechtensäuren, wird mit nicht zu viel Kalk und Wasser erhitzt, die Lösung mit Kohlensäure gefällt, das vom Niederschlag getrennte Filtrat im Wasserbad abgedampft, und der so erhaltenen Syrup mit Alkohol gemischt; es scheidet sich in einigen Tagen Erythrit in

---

*) Phil. Mag. *22*, p. 188.

Erythrit, Erythromannit etc.: [1]) Ann. Ch. Pharm. *68*, S. 78; *70*, S. 225; *125*, S. 353; *130*, S. 302; Chem. Soc. J. [2] *5*, p. 221; Chem. Centralbl. 1867, S. 635. — [2]) Strecker, Ann. Ch. Pharm. *68*, S. 111; Hesse, Ebend. *117*, S. 327. — [3]) Ann. ch. phys. [3] *35*, p. 129. — [4]) Ebend. [3] *51*, p. 232. — [5]) Sell, Chem. Centralbl. 1865, S. 1144. — [6]) Lamparter, Ann. Ch. Pharm. *134*, S. 243. — [7]) De Luynes, Ebend. *125*, S. 252; *128*, S. 330; *132*, S. 353; Ann. ch. phys. [4] *2*, p. 385. — [8]) Lorin, Bull. soc. chim. [2] *24*, p. 436. — [9]) Henninger, Ebend. *19*, p. 2; *21*, p. 242; Dt. chem. Ges. 1872, S. 1059; 1873, S. 70. — [10]) Berthelot, Compt. rend. *41*, p. 452; Chim. organ. sur synthèse. *2*, p. 222. — [11]) Champion, Compt. rend. *73*, p. 114; Chem. Centralbl. 1871, S. 534.

Krystallen aus. Nach de Luynes[7]) wird zweckmässig das noch feuchte Erythrin mit nicht überschüssigem Kalkhydrat gemischt und bei Abschluss der Luft auf 100° erhitzt; die Masse wird dann mit Wasser ausgezogen; nach dem Eindampfen des Filtrats krystallisirt zuerst Orcin, und die Mutterlauge giebt mit Aether behandelt Erythrit. Dieses bildet grosse wasserhelle schwach süss schmeckende quadratische Krystalle, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether lösen; die Lösungen sind optisch inactiv. Erythrit schmilzt bei 120°, auf 200° erhitzt verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt; über den Schmelzpunkt bis nahe zum Sieden erhitztes Erythrit bildet nach dem Erkalten einen zähen Syrup, der erst beim Umrühren oder längeren Stehen und dann unter Entwickelung von Wärme wieder erstarrt.

Bei Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemenge von in Wasser gelöstem Erythrit und Platinmohr bildet sich Erythritsäure oder Erythroglucinsäure[5]) $= C_4H_8O_5$. Dieselbe wird auch bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure[6]) auf eine wässerige Lösung von Erythrit erhalten. Die Säure bildet nach Sell eine krystallinische leicht zerfliessliche, nach Lamparter eine amorphe Masse; die Salze sind meistens leicht löslich; durch Fällen mit Barytwasser wird ein in Alkohol unlösliches Salz $C_4H_6O_5 . Ba + H_2O$ erhalten, durch Fällen mit Bleiessig ein neutrales Salz[6]) $= C_4H_6O_5Pb$ und ein basisches Salz[5]) $(C_4H_6O_5Pb)_4 . Pb(OH)_2$. Das Silbersalz ist unlöslich, schwärzt sich leicht am Licht.

Beim Kochen von Erythrit mit verdünnter Salpetersäure bildet sich fast nur Oxalsäure. Bei Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure bildet sich Nitro-Erythrit (s. unten).

Durch Einwirkung von Chlor oder Chlorphosphor wird Erythrit zersetzt, nicht durch Chlorkalk. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,99 specif. Gewicht bildet sich secundäres Butyljodür (s. Bd. II, S. 307) $= C_4H_9J$[7]).

Concentrirte Schwefelsäure bildet Erythritschwefelsäure (s. unten). Mit getrockneter Oxalsäure erhitzt bildet Erythrit reichliche Mengen von Ameisensäure, die Zerlegung geht hier sehr glatt ab, so dass das Destillat Säure von 96 Proc. enthält; und durch wiederholte Destillation leicht krystallisirbares Ameisensäurehydrat erhalten wird[8]).

Beim Erhitzen mit Ameisensäure[9]) bildet Erythrit Crotonylenglycol $= C_4H_6(OH)_2$, eine dickliche, in Wasser lösliche, bei 199° siedende Flüssigkeit; es bildet sich zugleich ein Monoformiat des Glycols $C_4H_6 . HO . CHO_2$, bei 190° siedend, und ein Diacetat $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$, bei 202° siedend. Beim Erhitzen mit überschüssiger Ameisensäure bildet sich auch Crotonylen C_4H_6, eine leicht flüchtige Flüssigkeit, welche sich direct mit Brom zu dem Bromid $C_4H_6Br_4$ verbindet, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 116° schmelzen, und stärker erhitzt unzersetzt sublimiren[9]).

Wässerige Alkalien zersetzen Erythrit auch beim Kochen nicht; alkalische Kupferlösung wird dadurch nicht reducirt; beim Schmelzen mit Alkalihydrat bildet sich essigsaures Salz und Wasserstoff (Hesse), nach de Luynes zugleich etwas oxalsaures Salz.

Erythrit ist nicht gährungsfähig. Es verbindet sich mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zu zusammengesetzten Aethern, Verbindungen, welche Berthelot als Erythride bezeichnet. Durch Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure bildet sich Erythrit-Dibromhydrin $C_4H_6(OH)_2Br_2$, farblose in Wasser nicht lösliche Krystalle, die bei 100° etwas flüchtig sind und bei 130° schmelzen. Mit starker Salzsäure bildet sich Dichlorhydrin des Erythrits $C_4H_6(OH)_2Cl_2$, farblose in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, welche bei 145° schmelzen (de Luynes[2]). Wird Erythrit in concentrirter Salpetersäure in der Kälte gelöst und die Lösung mit Vitriolöl gemischt, so bildet sich Tetranitro-Erythrit $C_4H_6(NO_3)_4$, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende Krystalle, die bei 70° schmelzen, mit Sand gemengt beim Stoss heftig verpuffen, in der Flamme erhitzt lebhaft verbrennen[1]), und mit Schwefelammonium wieder Erythrit bilden.

Wenn das Bromhydrin des Erythrits in ein kaltes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen und die Lösung dann in kaltes Wasser gegossen wird, so scheidet sich ein Nitrobromhydrin $C_4H_6(NO_3)_2 . Br_2$ aus; es krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind, bei 75° schmelzen, und durch den Stoss nicht explodiren[11]).

In gleicher Weise bildet sich das Nitrochlorhydrin $C_4H_6(NO_3)_2 . Cl_2$, welches sich gleich verhält, aber bei 60° schmilzt[11]).

Erythrit bildet analog dem Mannit mit Benzoësäure, Essigsäure oder Stearinsäure unter Abscheidung von Wasser neutrale Verbindungen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Die Weinsäure mit Erythrit auf 100° erhitzt bildet eine Säure, die Erythrit-Weinsäure[10]), wahrscheinlich

$C_{16}H_{24}O_{20} = C_4H_6(C_4H_4O_6)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Alle diese Verbindungen sind noch nicht rein dargestellt.

Wird die Lösung von 1 Thl. Erythrit in 20 bis 30 Thln. Schwefelsäure auf 60^0 bis 70^0 erwärmt, so bildet sich Erythrit-Schwefelsäure, die nach dem Verdünnen mit Wasser mit Basen gesättigt wird. Das Barytsalz $(C_8H_{11}S_3O_{14})_2.Ba_3 + 6H_2O$ bildet eine harte Masse, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löst. Das Bleisalz $(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 \cdot Pb_3 + 12H_2O$ bildet in gelinder Wärme getrocknet ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Salz. Das Kalksalz $(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 \cdot Ca_3 + 6H_2O$ ist eine amorphe sehr zerfliessliche Masse (Hesse). *Fg*

Erythritsäure s. unter Erythrit (S. 71).

Erythrobenzin nannten Casthelaz und Laurent[1]) das von ihnen direct aus Nitrobenzol durch Reduction mit Eisenfeile und Salzsäure erhaltene Anilinroth (s. Bd. I, S. 620).

Erythrobetinsäure nennt Meier einen Farbstoff der rothen Rüben (*Beta vulgaris* L.) s. unter Beta (Bd. II, S. 35).

Erythrobrenzcatechin nennt Stenhouse[2]) ein Zersetzungsproduct des Tetrabrombrenzcatechin (s. Bd. II, S. 204), welches sich bei Einwirkung von Brom und Wasser bildet. Es sind dunkelrothe Blättchen $C_{18}H_4Br_{20}O$, die sich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff leicht lösen, und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wässeriger Sodalösung eine dunkelgrüne metallglänzende Natronverbindung giebt.

Erythrocentaurin. Ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Erythraea Centaurium* R. (dem Tausendgüldenkraut) und aus *Er. chilensis*. Von Mehu[3]) dargestellt, nach ihm dem Santonin ähnlich; Formel $C_{27}H_{24}O_8$. Zu seiner Darstellung wird das weingeistige Extract der blühenden Pflanzen mit Aether ausgeschüttelt; beim freiwilligen Verdunsten bilden sich Krystalle, welche durch Auflösen in Wasser oder Aether und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. 3000 Thle. Kraut geben kaum 1 Thl. des Bitterstoffs.

Das Erythrocentaurin bildet grosse farblose geschmack- und geruchlose Krystalle, welche sich bei 15^0 in 1630 Thln., bei 100^0 in 35 Thln. Wasser, bei 15^0 in 48 Thln. starkem Alkohol, in 245 Thln. Aether oder 13,5 Thln. Chloroform lösen; es ist leicht löslich in Benzol oder Schwefelkohlenstoff; die Lösungen sind optisch inactiv.

Das Erythrocentaurin löst sich in Säuren, ohne sich damit zu verbinden; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. Es schmilzt bei 136^0, stärker erhitzt wird es zersetzt. Im directen Sonnenlicht färbt Erythrocentaurin sich allmälig roth ohne Aenderung des Gewichtes oder der Löslichkeitsverhältnisse; beim Verdampfen der Lösung im Sonnenlichte setzen sich rothe Krystalle ab, die farblose Lösungen und beim Verdampfen derselben bei Lichtabschluss wieder farblose Krystalle geben; auch durch Erhitzen auf 130^0 werden die rothen Krystalle wieder farblos.

Das Erythrocentaurin wird durch Salpetersäure und Chromsäure, sowie bei Einwirkung von Alkalien nicht verändert; übermangansaures Kali zersetzt es leicht schon in der Kälte. *Fg.*

Erythrodanum nannte Kuhlmann[4]) einen rothen Farbstoff aus Krapp, den Eigenschaften nach wesentlich Alizarin.

Erythrogen (von ἐρυθρός, roth und γίγνομαι, werden) sind zwei verschiedene Körper genannt. Erythrogen nennt Bizio[5]) einen aus der Galle eines an Gelbsucht Verstorbenen abgeschiedenen grünen krystallinischen Körper, der durch Absorption von Stickstoff (?) an der Luft roth wird; überhaupt so grosse Verwandtschaft zum Stickstoff zeigt, dass er Salpetersäure unter Entwickelung von Sauerstoff, Ammoniak unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt und hierbei unter Aufnahme von Sauerstoff einen rothen Körper, identisch mit Blutroth, bilden soll; beim Erhitzen mit Sauerstoff bildet sich eine ölige Flüssigkeit, nach Bizio Erythrogensäure. Alle diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

---

[1]) Dingl pol. J. *156*, S. 239. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *177*, S. 197. — [3]) J. pharm. [4] *3*, p. 265; *11*, p. 454; Chem. Centralbl. 1866, S. 366; Jahresber. d. Chem. 1866, S. 677; 1870, S. 877. — [4]) Ann. ch. phys. [2] *24*, p. 225. — [5]) Schweigg. J. *27*, S. 110.

Hope[1]) nimmt in den Blumen zwei farblose Chromogene an, von welchen das eine durch Säuren roth wird, daher Erythrogen genannt, das andere gelb wird, daher Xanthogen. Filhol[2]) meint, dass das Erythrogen von Hope identisch sei mit seinem Cyanin (s. Bd. II, S. 104). *Fg.*

Erythroglucin, Erythroglycin syn. Erythrit.

Erythroleïn nennt Kane einen nach ihm im Lackmus (s. d. A.) und neben Erythroleïnsäure in Orseille (s. d.) enthaltenen Farbstoff.

Erythrolesinsäure syn. Erythrelinsäure (s. S. 69).

Erythrolitmin s. unter Lackmus.

Erythrolsäure nach Kane's früherer Annahme ein Bestandtheil von Lackmus und Orseille; ersteres später von ihm Erythroleïn, und letztere Erythroleïnsäure genannt.

Erythromannit syn. Erythrit.

Erythronbleierz syn. Rothbleierz.

Erythronium[3]) nannte del Rio das in einem mexikanischen Bleierz enthaltene nach ihm neue Metall, welches Mineral später von Wöhler als vanadinsaures Blei erkannt ward.

Erythrophensäure oder Erythrophenylsäure nennt Jacquemin[4]) eine Säure, deren blaue Salzlösung bei Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf ein Gemenge von Anilin und Phenol entsteht.

Erythrophleïn[5]), Erythrophlaeïn. Aus der Rinde von *Erythrophlaeum guineense*, welche die Bewohner von Senegambien zur Darstellung von Pfeilgift und zur Bereitung eines Probetranks verwenden, wird durch Salzsäure haltenden Alkohol, Eindampfen, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen mit Ammoniak ein krystallisirbares Alkaloïd erhalten, das Erythrophleïn, welches amorph oder mikrokrystallinisch ist, löslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Essigäther, schwer löslich in Aether, Benzol oder Chloroform. Es bildet mit den Säuren Salze, das Chlorhydrat ist krystallinisch, ebenso das Platindoppelsalz. Das Erythrophleïn ist ein Muskelgift, und wirkt zuerst auf das Herz.

Erythrophleum cuminga und die Manconarinde enthalten Alkaloïde, welche ähnliche physiologische Wirkung zeigen wie Erythrophleïn; ob sie identisch sind, bleibt zu ermitteln. *Fg.*

Erythrophyll syn. Blattroth s. Bd. II, S. 59.

Erythroprotid, Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe durch Kalilauge (s. Bd. II, S. 1167).

Erythroretin. Ein harzartiger Bestandtheil der Rhabarberwurzel (s. d. Art.).

Erythrose nennt Garot[6]) eine aus Rhabarberwurzel durch Salpetersäure erhaltene gelbe Masse, welche bei Einwirkung von Alkalien intensiv roth wird, wobei sich nach Garot erythrosinsaures Salz bildet.

Erythrosiderit, rothe orthorhombische Krystalle, auf Vesuvlava vom Jahre 1872, welche an der Luft zerfliessen und nach A. Scacchi[7]) $2\,KCl$, $1\,Fe_2Cl_6$ und $2\,H_2O$ enthalten sollen.

Erythrosin von Städeler[8]). Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Tyrosin (s. d. Art.).

Erythrosinsäure s. Erythrose.

Erythroxyanthrachinon[9]). Ein Product der Einwirkung von Phtalsäure und Schwefelsäure auf Phenol, Salicylsäure u. s. w.; unlöslich in Ammoniak.

Erythroxylin nannte Gaedecke eine aus Cocablättern dargestellte krystallinische nicht näher untersuchte Substanz, vielleicht Cocaïn (s. Bd. II, S. 752).

Erythroxylon Coca s. Coca (Bd. II, S. 752).

---

[1]) J. pr. Chem. *10*, S. 269. — [2]) Compt. rend. *58*, p. 1182. — [3]) Kopp's Geschichte d. Chem. *4*, S. 80. — [4]) Bull. soc. chim. [2] *20*, p. 68. — [5]) Gallois u. Hardy, Compt. rend. *80*, p. 1221; Bull. soc. chim. [2] *26*, p. 39; Dt. chem. Ges. 1876, S. 1033; Arch. Pharm. [3] *8*, S. 366, 369 (1877). — [6]) J. pharm. [3] *17*, p. 5; Pharm. Centralbl. 1850, S. 257; Meunier, Ebend. 1850, S. 753. — [7]) Zeitschr. Dt. geol. Ges. *24*, S. 505. [8]) Ann. Ch. Pharm. *116*, S. 87. — [9]) Bayer u. Caro, Dt. chem. Ges. 1874, S. 970.

Erythrozym nennt Schunck ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment (s. unter Krapp und Rubierythrinsäure).

Erzbilder hat man wohl diejenigen Metalloïde genannt, welche mit Metallen die als „Metallerze" bezeichneten Verbindungen bilden, hierher gehören besonders Sauerstoff für sich in den Oxyden, und mit den Säuren Kohlensäure, Kieselsäure etc. verbunden in den Metallsalzen, ferner Schwefel, Arsen, Phosphor, Selen, Tellur.

Erze oder Metallerze werden besonders die natürlichen Verbindungen der schwereren Metalle genannt, welche zur Gewinnung der betreffenden Metalle, zum Ausbringen benutzt werden, wie Bleierze, Silbererze u. s. w. — Die Erze sind häufig sehr unrein, gemengt mit geringwerthigen oder werthlosen Mineralsubstanzen, Gangart u. s. w. Die erste Trennung erfolgt zum Theil schon in der Grube durch „Handscheidung" oder „Klaubarbeit", oder mit Hülfe von einfachen Vorrichtungen besonders Schlämmapparaten, Stossherd, Sichertrog, Kehrherde, Schlämmherde u. s. w. Die „Aufbereitung" beruht darauf, dass die reinen Erztheile meistens schwerer sind als die Gangart und andere Beimengungen; das rohe Erz wird nun in verschiedenen Graden der Feinheit, zuerst in kleinen Stückchen, später als feines Pulver geschlämmt. Oft werden die Erze vorher erhitzt „gebrannt" oder „calcinirt", oder sie werden durch Erhitzen bei Luftzutritt oxydirt „geröstet", um sie danach zu mahlen oder zu schlämmen und dann von der Gangart zu trennen. *Fg.*

Erzmetalle oder schwere Metalle werden wohl die aus den Metallerzen erhaltenen Metalle genannt, Eisen, Kupfer, Blei u. a. m., deren specif. Gewicht von etwa 6 bis über 20 geht (s. d. Art. Metalle).

Esche, *Fraxinus excelsior* L. Die trocknen Blätter geben an Wasser 39,3 Proc., an Kalilauge 42,3 Proc. lösliche Theile ab. Nach Gintl[1]) enthalten sie am Ende des Frühjahrs gesammelt Fett, Harz, Gerbstoff, gummiähnliche Substanz, optisch inactive Aepfelsäure, Inosit, Quercitrin, Krümelzucker und Mannit (1000 g Blätter = 0,4 g Inosit und 2,4 Mannit), aber weder Fraxin, noch Fraxetin. Die trocknen Blätter geben 6,22 Proc. Asche[2]); diese enthält in 100 Thln: 22,2 Kali, 2,6 Natron, 50,3 Kalk, 6,3 Magnesia, 0,2 Thonerde und Eisenoxyd, 2,3 Kieselerde, 5,1 Schwefelsäure, 6,6 Phosphorsäure, 3,9 Chlor. Nach Garot enthalten die Blätter reichlich Kalkoxalat.

Das weiche weisse Holz der Esche von 0,7 bis 0,9 specif. Gew. enthält 2,3 Proc. nach Mollerat, 0,55 Proc. Asche nach Sprengel; nach Letzterem in 100 Thln.: 22,0 Kali, 34,3 Natron, 23,1 Kalk, 5,8 Magnesia, 3,3 Thonerde, 1,6 Eisen- und Manganoxyd, 3,1 Schwefelsäure, 3,3 Kieselsäure, 1,5 Phosphorsäure und 2,0 Chlor.

Die Rinde der Esche enthält eine krystallinische Substanz, Fraxinin[3]) genannt, nach späteren Untersuchungen Mannit[4]). Die wässerige Abkochung der Rinde zeigt schön blaue Fluorescenz[5]), bedingt durch die Gegenwart von Fraxin[6]). — Das weingeistige Extract der Rinde zeigt blutrothe Fluorescenz[7]), vielleicht in Folge der Beimischung von Chlorophyll zum Fraxin.

Aus dem Samen der Esche, früher als *Semen linguae avis* officinell[8]), zieht Aether 16 Proc. eines Oels von wanzenähnlichem Geruch. *Fg.*

Eschel s. unter Smalte.

Escherit ist graulichgelber bis grünlichgrauer, dünnstengeliger bis nadelförmiger Epidot aus Val Maggia im Tessin in der Schweiz.

Eschholtzia. *E. californica*, eine zu den Papaveraceen gehörende Pflanze, enthält nach Walz*) eine Reihe von ihm als eigenthümlich bezeichneter aber unvollständig untersuchter Substanzen: 1) Ein Alkaloïd, welches mit Säuren rothe Salze giebt, vielleicht identisch mit Chelerythrin (s. Bd. II, S. 513). 2) Eine farblose Base, deren Salze bitter und scharf schmecken, vielleicht Chelidonin. 3) Ein in Wasser löslicher krystallinischer ekelhaft schmeckender Körper, dessen Salze auflöslich sind, und wenn stark verdünnt durch Schwefelsäure prachtvoll violett gefärbt werden.

Eschwegit von unbekanntem Fundorte, soll nach Döbereiner**) Eisenoxydul und Kieselsäure enthalten.

Esche: [1]) Wien. Acad. Ber. *57*, S. 769; J. pr. Chem. *104*, S. 491; *106*, S. 489. — [2]) Sprengel, J. f. techn. u. ökonom. Chem. *7*, S. 269. — [3]) Keller, Rep. Pharm. *44*, S. 438. — [4]) Rochleder u. Schwarz, Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 198; Stenhouse, Ebend. *91*, S. 255. — [5]) L. Gmelin, Ebend. *34*, S. 354. — [6]) Salm-Horstmar, Pogg. Ann. *97*, S. 637, 644; *100*, S. 607; Chem. Centralbl. 1857, S. 452. — [7]) Salm-Horstmar, Pogg. Ann. *101*, S. 400. — [8]) Buchner, Rep. Pharm. *44*, S. 443.

*) Jahrb. f. prakt. Pharm. *7*, S. 282; *8*, S. 147, 209. — **) Glocker, Synopsis S. 86.

Esdragonöl, Estragonöl. Das ätherische Oel der Blätter von *Artemisia dracunculus* L. (1000 Thle. Kraut geben etwa 1 Thl. Oel); es riecht eigenthümlich und hat ein spec. Gew. von 0,94; es ist ein Gemenge von einem sauerstoffhaltenden Oel mit wenig Terpen; beim Erhitzen fängt das Oel bei etwa 200° an zu sieden, der grösste Theil des Oels destillirt, während der Siedepunkt allmälig auf 206° steigt. Das Oel scheint identisch zu sein mit dem Anethol des Anisöls (s. Bd. I, S. 560). Das durch Chlor daraus erhaltene Dichlorid $C_{10}H_{10}Cl_2O$ nannte Laurent Dragonylchlorür, das durch Einwirkung von Kalilauge erhaltene Oel Chlorodragonyl.

Esdragonsäure, Draconsäure oder Dragonsäure syn. Anissäure (s. Bd. I, S. 638).

Eselskürbisbitter syn. Elaterium s. Bd. II, S. 1179.

Esenbeckia. *E. febrifuga* Mart. enthält eine Base Esenbeckin, identisch mit Chinovin (s. Bd. II, S. 576), und eine der Chinovasäure ähnliche Säure Esenbecksäure, die nicht näher untersucht ist [1]).

Eserin syn. Physiostigmin (s. d. Art. und Calabarsamen Bd. II, S. 346).

Esmarkit wurde Praseolith und Chlorophyllit von Bräkke bei Brevig in Norwegen, Anorthit von daher, Oligoklas von Vestre Kjörrestad im Kirchspiel Bamle in Norwegen und Datolith genannt.

Esparsette [2]), *Hedysarum Onobrychis*, ist auf seine Aschenbestandtheile untersucht; von Buch (1), Way und Ogston in Blüthe (2) und mit Samen (3), von Fellenberg von ungegypstem (4) und gegypstem Felde (5); Way und Ogston haben die Asche der Samen (6) bestimmt, der 0,003 Schwefel enthielt; sie fanden in 100 Thln. lufttrockner Esparsette mit Blüthe 11,2 Thle., mit Samen 12,3 Thle. Wasser; in 1000 Thln. trockner Pflanzensubstanz im ersten Falle 0,56 Thle., bei der samentragenden Pflanze 0,63 Thle. Schwefel. Marchand fand in 100 Thln. getrockneter blühender Pflanze = 2,2 Stickstoff, 7,1 Asche (7).

	1	2	3	4	5	6	7
Aschenprocente der trocknen Substanz	—	6,4	6,5	4,8	4,5	5,3	7,1
Wasser in 100 Thln. lufttrockner Substanz	—	11,3	12,3	—	—	16,0	—
Die Asche enthielt in 100 Thln.:							
Kali	5,4	31,9	29,6	16,9	18,1	24,7	16,3
Natron	16,2	—	1,2	—	—	1,5	5,5
Kalk	24,8	24,3	29,7	24,8	24,2	27,4	30,7
Magnesia	6,9	5,0	4,6	7,8	7,5	5,8	4,6
Eisenoxyd	2,6[3])	0,6	0,6	—	—	1,4	0,8
Schwefelsäure	1,3	3,3	2,3	1,4	5,0	2,8	2,3
Kieselerde	0,9	3,2	3,5	10,0	8,5	0,7	6,9
Kohlensäure	14,4	15,2	17,3	27,2	24,2	13,2	19,7
Phosphorsäure	20,1	9,3	8,0	10,1	10,5	20,7	7,8
Chlorkalium	—	6,2	—	1,6	2,1	1,7	—
Chlornatrium	1,7	0,8	3,1	—	—	—	—

Fg.

Espartogras, Spanisches Gras, Halfa oder Alfa, eine faserige Grasart, *Stipa tenacissima* L., *Macrochloa tenacissima*, in Spanien, Algier, Tunis [4]) einheimisch, deren Blätter als Surrogat für Hadern von Baumwolle oder Lein zur Papierfabrikation verwendet werden. Lufttrocken enthält es 9,6 Wasser, 22,4 Kohlehydrate, 5,4 Eiweissstoff, 1,2 Oel, 56,3 Holzfaser, 5,0 Asche [5]). Nach H. Müller [6]) enthalten 100 Thle. lufttrockne Blätter 50 Cellulose, 2,5 Fett und Wachs, 3,5 Asche. Die Asche ist schmelzbar, und hat geschmolzen das Ansehen von gewöhnlichem dunkeln Flaschenglas und ähnliche Zusammensetzung, und enthält: 10,7 Alkalien, 16,7 Erdalkalien, 4,3 Thonerde, Eisen- und Manganoxyd und 64,6 Kieselsäure [7]). *Fg.*

---

[1]) C. am Ende, Arch. Pharm. [2] *143*, S. 112. — [2]) Way u. Ogston, Jahresber. d. Chem. 1849, Tab. C zu S. 656; Marchand, Ebend. 1866, S. 702. — [3]) Phosphorsaures Eisenoxyd. — [4]) Dingl. pol. J. *203*, S. 327. — [5]) Macadam, Ebend. *188*, S. 398. — [6]) Dt. amtl. Ber. d. Wien. Weltausst. *3*, Abthl. 1. 2, S. 99. — [7]) Edger u. Proctor, Dt. chem. Ges. 1877, S. 912.

Espe, *Populus tremula* L. Das Holz enthält nach Chevandier 1,49 Proc. Asche. Die Rinde enthält nach Braconnot Salicin, Populin, Corticin, Benzoësäure, Weinsäure und einen Goldsalz und Silbersalz reducirenden Körper.

Esrar. Ein aus den getrockneten Blättern von *Atropa Mandragora* dargestelltes Berauschungsmittel, welches dem Rauchtabak zugemischt wird *).

Essen nannte Laurent das in verschiedenen Benzoylderivaten von ihm angenommene Radical $C_{13}H_{10}$.

Essence de mirbane heisst im Handel wohl das mehr oder weniger reine Nitrobenzol (s. Bd. I, S. 1110).

Essence d'Orient, Perlenessenz. Eine Flüssigkeit, welche benutzt wird um Glaskügelchen das Ansehen von echten Perlen zu geben, und welche durch Abreiben der Schuppen des Weissfisches (*Cyprinus alburnus*; *Ablette*) mit Wasser und Absetzenlassen erhalten wird; der Bodensatz wird mit Wasser abgewaschen und durch ein Haarsieb gegossen, wobei die Schuppen zurückbleiben, während die silberglänzende weisse Substanz in Wasser suspendirt durchfliesst; diese Flüssigkeit mit etwas Ammoniak oder Hausenblase versetzt giebt die „Perlenessenz"; man füllt die Glaskügelchen durch Saugen mit der Flüssigkeit und lässt das Ueberflüssige wieder ausfliessen; die dünne Schicht der Substanz, welche in den Glaskügelchen hängen bleibt, genügt, ihnen das Ansehen von Perlen zu geben; sie werden dann ausgeschwenkt und getrocknet oder nachträglich noch mit geschmolzenem Wachs gefüllt. *Fg.*

Essenzen, *Essentiae* (von *esse*, sein). Aeltere Benennung gewisser pharmaceutischer Präparate, besonders weingeistiger Pflanzenauszüge, von denen man glaubte, sie enthielten das Wirksame „Essentielle" der Substanz; besonders reine oder concentrirte Lösungen wurden dann als „Quintessenz" bezeichnet. Jetzt wird der Ausdruck vielfach für nicht pharmaceutische concentrirte Präparate „Punschessenz, Maiweinessenz" u. s. w. gebraucht. Im Französischen heisst *essence* ein flüchtiges oder wesentliches Oel, *essence d'anis, essence de fenouil* u. s. w. *Fg.*

Essig [1]). Die Flüssigkeit, welche wir „Essig" nennen und zu verschiedenen technischen und ökonomischen Zwecken benutzen, besonders auch als Zusatz bei manchen Speisen, ist wesentlich verdünnte Essigsäure, der mehr oder weniger fremde färbende oder eigenthümlich riechende und schmeckende Substanzen beigemengt sind, welche aus der zur Darstellung von Essig verwendeten Flüssigkeit stammen.

Es ist eine wohl uralte Erfahrung, dass weinige Flüssigkeiten unter gewissen Umständen an der Luft sauer oder zu „Essig" (*vinaigre*) werden. Zur Darstellung von Essig braucht man daher Weingeist haltende Flüssigkeiten: Wein, Obstwein, Bier oder Malzwein, Branntwein aus Korn, Kartoffeln oder Rüben; das saure Product lässt an Farbe, Geruch und Geschmack noch gewisse Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigkeit erkennen, und wird danach als Weinessig, Obstweinessig, Bier- oder Malzessig, Branntweinessig u. s. w. erkannt und bezeichnet.

Die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ist ein einfacher Oxydationsprocess, wobei 1 At. Alkohol (C_2H_6O) 2 At. Sauerstoff aufnimmt, und 1 At. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) und 1 At. H_2O bildet. Man hielt früher die Essigbildung für einen der Alkoholbildung aus Zucker analogen Gährungs- oder Fäulnissprocess, und nahm an dass hierbei neben Essigsäure auch Kohlensäure und andere Producte entstehen; Liebig besonders machte auf den Unterschied aufmerksam, und zeigte dass die „Essiggährung" wesentlich ein Oxydations- oder Verwesungsprocess sei. Starker Wein und starker Alkohol verhalten sich indifferent gegen Sauerstoff bei gewöhn-

*) Landerer, Rep. Pharm. *81*, S. 290.

Essig: [1]) Payen-Engler, Techn. Chem. Stuttgart. Schweizerbart 1870. *2*, S. 482; Muspratt-Stohmann *2*, S. 522; Otto-Birnbaum, Landw. Gewerbe: Essigfabrikation von Bronner. Braunschweig, Vieweg 1876. — [2]) v. Knieriem und A. Meyer, Chem. Centralbl. 1873, S. 666. — [3]) Pasteur, Bull. soc. chim. 1861, p. 94; Jahresber. 1861, S. 726; Compt. rend. *55*, p. 28; Pasteur, Der Essig und seine Fabrikation, übersetzt von Borgmann. Braunschweig 1878. — [4]) Thomsen, Ann. Ch. Pharm. *83*, S. 89. — [5]) Ebend. *46*, S. 207. — [6]) Breton-Laugier, Ann. ch. phys. [4] *23*, p. 311; Dingl. pol. J. *20*, S. 67. — [7]) Sommer, Arch. Pharm. [2] *149*, S. 46; Pfund, Dingl. pol. J. *211*, S. 280, 367. — [8]) Dingl. pol. J. *190*, S. 314. — [9]) Dingl. pol. J. *123*, S. 240. — [10]) Compt. rend. *75*, p. 538; Dingl. pol. J. *205*, S. 577. — [11]) Dingl. pol. J. *213*, S. 130. — [12]) Fleck, Polyt. Centralbl. 1855, S. 1023. — [13]) Williams, Pharm. J. Transact. *13*, p. 594. — [14]) Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 1874, S. 322. — [15]) Dingl. pol. J. *214*, S. 312.

licher Temperatur; wird Alkoholdampf mit Luft gemengt über Platinmohr geleitet, so bildet sich unter starker Erhitzung Essigsäure; doch steigt die Temperatur hierbei leicht bis zur Zersetzung der gebildeten Säure. Durch Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. auf Alkohol wird auch Essigsäure gebildet. Von den letzten Methoden kann begreiflich keine Anwendung zur Darstellung von Essigsäure aus Alkohol gemacht werden. Ob die Oxydation des letzteren durch Luft unter Vermittelung von Platin im Grossen ausführbar ist, ob Hindernisse und welche sich hierbei zeigen scheint noch nicht festgestellt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass Alkohol auch ohne Mitwirkung von Platin unter bestimmten Umständen sich an der Luft zu Essigsäure oxydirt; es muss dazu 1) der Alkohol hinreichend mit Wasser verdünnt und 2) die Temperatur etwas erhöht sein, 3) muss hinreichend Sauerstoff hinzutreten; die Essigbildung wird aber 4) wesentlich beschleunigt wenn nicht bedingt durch die Gegenwart von etwas Essigsäure und von gewissen Fermenten, den Essigfermenten. Nach Pasteur ist die Gegenwart von *Mycoderma aceti* nothwendig.

Branntwein oxydirt sich leicht nur dann, wenn er nicht mehr als 5 bis 10 Proc. Alkohol enthält, und wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 25^0 bis 35^0 gehalten wird; bei Temperaturen unter 20^0 geht die Oxydation die „Essiggährung" äusserst langsam vor sich; bei 40^0 und darüber verdampft der Alkohol zu rasch, und die Fermentwirkung ist nicht mehr so lebhaft; sie hört beim stärkeren Erhitzen ganz auf.

100 g reiner Alkohol brauchen zur Umwandlung in Essigsäure 69,57 g Sauerstoff, und bilden 130,45 g reine Essigsäure. 100 Liter reiner Alkohol brauchen 55,24 kg reinen Sauerstoff, oder etwa 210 cm atmosphärische Luft von 35^0 und mittlerem Druck, vorausgesetzt, dass aller Sauerstoff derselben absorbirt wird. Nach verschiedenen Beobachtungen wird die Luft in den Essigbildern nur etwa $^1/_5$ bis $^1/_4$ ihres Sauerstoffs entzogen; zur Oxydation von 10 Liter reinem Alkohol (in 100 Liter 10 proc. Branntwein) ist also der Zutritt von 80 bis 100 cm Luft nöthig. Bei Mangel an Luft bildet sich statt Essigsäure Aldehyd. Andererseits ist jedoch ein zu grosser Ueberschuss von Luft zu vermeiden, weil sich sonst unnöthigerweise Alkohol und Essigsäure verflüchtigen.

Der Gehalt der weinigen Flüssigkeit an Eiweissstoffen oder Ferment bildenden Bestandtheilen[2]) erleichtert und beschleunigt die Essigbildung, daher verwendet man Flüssigkeiten, welche solche Fermentkörper enthalten, jungen Wein, Malzwein u. dgl., oder man setzt solche Bestandtheile der Essigmischung zu. Bei der Bildung von Essig an der Luft bildet sich bald auf der Oberfläche eine gallertartige Masse, der sogenannte Essigpilz oder Essigmutter, Essigblume, *Mycoderma aceti*, ein Pilz, unter dem Mikroskop erkennbar als aus gekrümmten gegliederten Stäbchen bestehend, welche sich durch Quertheilung spalten. Pasteur[3]) machte nun besonders darauf aufmerksam, dass dieser sogenannte Essigpilz, dessen Keime überall in der Luft enthalten sind, eine wesentliche Rolle bei der Essigbildung spiele; er bildet sich nach Pasteur leicht auf schwachen weinigen Flüssigkeiten, besonders wenn sie stickstoffhaltende Substanzen und Phosphate enthalten; er wuchert dann reichlich und bedeckt die Flüssigkeit mit einer Schimmeldecke; nur so lange dieser Pilz auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, vermittelt er leicht die Oxydation des Alkohols und also die Essigbildung; untergetaucht oder abgestorben bewirkt er nicht mehr Essigbildung. Ist kein Alkohol mehr vorhanden, so oxydirt sich die schon gebildete Essigsäure weiter zu Kohlensäure. Neben Essigsäure soll sich aus Alkohol auch etwas Bernsteinsäure bilden. *Mycoderma aceti* lässt sich leicht auf schwachen alkoholischen mit etwas Essigsäure versetzten Flüssigkeiten (auf 100 Wasser 2 Alkohol und 1 Essigsäure), welche etwas Albuminat und Alkaliphosphat enthalten, vermehren; ein Ueberschuss von Alkohol oder von Essigsäure, sowie auch Entziehung von Sauerstoff durch Untertauchen des Pilzes hebt seine Wirkung auf den Sauerstoff der Luft und also die Essigbildung auf.

Die frische Essigmutter enthält auf 95 Thle. Wasser nur 5 Thle. feste Substanz, letztere besteht aus 0,94 organischer Substanz und 0,6 Asche, hauptsächlich Phosphaten[4]). Nach Mulder[5]) ist die Essigmutter wesentlich eine Verbindung von Cellulose mit Eiweisskörpern.

Zur Darstellung von Essig aus Alkohol verwendet man hauptsächlich folgende Flüssigkeiten.

Weinessig (*vinaigre*) stellt man in Weinländern aus jungen aber ausgegohrenen leichten nicht zu alkoholreichen Weinen dar, die noch hinreichend Fermentsubstanzen enthalten. Weisse Weine sollen leichter säuern als rothe; schwere oder zuckerreiche Weine werden nicht leicht sauer. Geringe Weine wie Tresterwein u. a. geben auch geringen Essig. — Weinessig enthält ausser Essigsäure auch Weinsäure, Weinstein, Essigäther und andere Aetherarten des Weins; er zeichnet sich

durch Geruch und Geschmack aus, und hinterlässt beim Verdampfen etwa 1 bis 2 Proc. trocknen Rückstand.

Obstessig oder Cideressig wird aus Obstwein oder Cider dargestellt, oder auch wohl direct aus frischem Obstsaft, den man an der Luft gähren lässt, wobei der gebildete Alkohol rasch in Essig übergeht. Er enthält Aepfelsäure, Citronsäure und Extractivstoffe, schmeckt und riecht obstartig und hinterlässt etwa 2 Proc. trocknen Rückstand.

Bieressig, Getreide- oder Malzessig. Zu Bieressig verwendet man nur solches Bier, welches als Getränk nicht mehr brauchbar ist; besonders dünnes wenig gehopftes und obergähriges Bier geht leicht in Essig über. Häufig stellt man zum Zweck der Essigbereitung aus nicht gedarrtem Malz unter Zusatz von Getreide (Weizen, Hafer, Mais), von Reis oder von Kartoffeln eine Würze wie beim Bierbrauen dar (daher Essigbrauerei), wobei man das Stärkmehl möglichst vollständig in Zucker überführt; diese lässt man nach dem Kühlen und Zusatz von Hefe möglichst vollständig vergähren, so dass die Flüssigkeit nicht sowohl Bier als Wein ein Malzwein ist. Bei der Darstellung des Malzweins wird zugleich Hefe gewonnen, so dass die Darstellung beider Producte, der Hefe und des Malzweins vortheilhaft mit einander verbunden wird.

Bier- oder Malzessig ist gelb gefärbt, er zeigt kein feines Aroma; wenn unter Anwendung von Kartoffeln dargestellt zeigt er unangenehmen Fuselgeruch. Er hinterlässt meistens 4 bis 6 Proc. trocknen Rückstand.

Auch aus Zuckerrüben hat man Essig dargestellt, indem man den Rübenbrei zuerst die Alkoholgährung durchmachen, und den vergohrenen Rübenbrei danach säuern lässt. Der Rübenessig zeigt unangenehmen Geruch und Geschmack.

In grösster Menge wird besonders in Deutschland Branntweinessig aus verdünntem Spiritus dargestellt; man setzt dem hinreichend verdünnten Branntwein Essig und Würze aus Getreide oder Malz zu, um die Umwandlung in Essig zu erleichtern. Der Branntweinessig ist farblos oder wenig gefärbt, schmeckt und riecht rein nach Essig, hinterlässt beim Verdampfen nur wenig Rückstand, und ist haltbarer als Wein- oder Bieressig. Häufig ist der fertige Essig gefärbt (s. unten). Für viele besonders technische Zwecke oder auch selbst für Speiseessig wird Essig durch Verdünnen des aus Holz durch trockene Destillation erhaltenen concentrirten Essigs, der Essigsäure des Handels, dargestellt (s. unter Essigsäure).

Zur Darstellung von Essig aus weinigen Flüssigkeiten hat man besonders zwei Methoden, 1) die ältere Methode der langsamen Essigbildung und 2) die neuere Methode der Schnellessigbildung.

1. Die ältere langsame Methode.

Diese Methode wird namentlich in den Weinländern zur Darstellung von Weinessig angewendet. Man wendet Essigfässer (Mutterfässer) von 200 bis 300 Liter Inhalt an, die zu $\frac{1}{2}$ etwa mit Essig gefüllt werden, dem man 10 Liter Wein zusetzt; die der Luft durch zwei Oeffnungen hinreichend freien Zutritt gestattenden Fässer sind in geschlossenen Räumen, den Essigstuben, welche auf etwa 30° erhitzt werden. Wenn nach je 8 Tagen in jedes Fass je 10 Liter Wein gethan ist, so werden nach 4 Wochen 40 Liter Essig abgelassen. Es werden dann wieder je nach 8 Tagen je 10 Liter Wein zugesetzt, um nach 4 Wochen wieder 40 Liter abzulassen.

In ganz analoger Weise wie im Grossen kann man nun auch im Kleinen Essig aus geringem Wein, Weinresten, sauer gewordenem Wein, Leckwein u. s. w. darstellen; man lässt die Flüssigkeit in einer leicht bedeckten höchstens zur Hälfte damit gefüllten Flasche mit weiter Oeffnung an einem warmen Orte in der Sonne, im Winter in der Nähe eines Herdes oder Ofens stehen; man nimmt von Zeit zu Zeit einen Theil des Essigs heraus, und ersetzt ihn durch Wein. Statt Traubenwein kann man hierbei auch Obstwein oder Malzwein nehmen.

Da nach dem Beobachten von Pasteur[3]) das Vorhandensein einer Decke von Essigpilz wesentlich fördernd und beschleunigend auf die Essigbildung einwirkt, so bringt man nach seinem Vorschlag etwas *Mycoderma aceti* auf die Oberfläche der weinigen Flüssigkeit; der Pilz vermehrt sich hier leicht, und der Alkohol geht rasch in Essig über; man muss aber täglich Wein zusetzen, damit immer Alkohol vorhanden ist, weil sonst die Essigsäure zersetzt und zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Die Umwandlung des Alkohols unter einem Ueberzug von Essigpilz geht hier rasch, so dass in der gleichen Zeit mehr als 7mal so viel Essig dargestellt werden kann als nach der alten Methode ohne Zusatz von Essigpilz; ein Bottich mit 50 bis 100 Liter Flüssigkeit bei einer Oberfläche derselben von 1 qm liefert täglich 5 bis 6 Liter starken Essig. Von 100 Liter Wein werden etwa 95 Liter Essig erhalten[6]).

2. Die Schnellessigfabrikation[7]).

Boerhave (1668—1738) hatte schon beobachtet, dass Wein durch wiederholtes Uebergiessen über Weinkämme (abgebeerte Weintrauben) und Weintrester sich rasch in Essig verwandle. Nachdem man später erkannt hatte, dass die vermehrte Berührung mit der Luft hier die raschere Essigbildung veranlasse, ward besonders durch die Bemühungen von Schützenbach, Wagenmann u. A. dieses Verfahren ausgebildet, welches wir jetzt als „Schnellessigfabrikation" bezeichnen. Das jetzt übliche Verfahren besteht darin, dass die alkoholische Mischung das „Essiggut" in einem passenden Gefässe, dem „Essigbilder", mit der Luft in hinreichende Berührung gebracht wird. Das Essiggut ist eine Mischung von verdünntem Alkohol mit etwas Essig; häufig setzt man auch Bier oder vielmehr Malzwein hinzu. Da starker Alkohol die Wirkung des Ferments schwächt, so setzt man für starken Essig dem Essiggut nicht allen Alkohol auf einmal zu, sondern nimmt zuerst etwa nur $^2/_5$ der ganzen Menge, und setzt beim zweiten Aufgeben etwa $^1/_3$ des Alkohols und beim dritten Mal den Rest zu.

Wein und Bier sind nicht so passend für die Schnellessigfabrikation wie Branntwein, weil sie zu viel Schleim in den Fässern absetzen und so den regelmässigen Gang stören.

Die Essigbilder sind 2 bis gegen 6 m hohe, etwa 1 bis 2 m weite Fässer von starken Holzdauben; etwa 30 cm über dem unteren Fassboden ist ein falscher Siebboden angebracht, und ebenso ist etwa 15 cm unterhalb des oberen Deckels auch ein mit vielen Oeffnungen versehener Boden; der Zwischenraum zwischen den beiden Siebböden ist mit lockeren Hobelspähnen gewöhnlich von Rothbuchenholz gefüllt. Die auf den oberen Boden des Essigbilders gebrachte Flüssigkeit tröpfelt über die Hobelspähne herab und vertheilt sich hier; damit sie aber hier vielfach mit Luft in Berührung kommt, muss ein Luftstrom durch den Essigbilder hindurchgehen; zu dem Ende sind in dem Umkreise des Fasses über dem Fassboden unterhalb des unteren falschen Siebbodens Löcher von 2,5 cm Weite gebohrt, durch welche stets frische Luft eintritt, durch den Bilder aufsteigt, sich hier erwärmt und Sauerstoff abgiebt, und dann oben entweicht.

Nachdem die Essigbilder hergerichtet sind, werden sie gut mit heissem Wasser ausgelaugt, dann getrocknet, und danach eingesäuert, d. h. man giesst warmen starken Essig auf den oberen Siebboden, damit Fass und Hobelspähne gleichmässig mit Essig getränkt werden; man mischt dann dem Essig allmälig etwas Branntwein zu, und lässt den Bilder dann einige Stunden stehen zur Einleitung der Oxydation, wonach man die auf 20^0 bis 25^0 erwärmte Essigmischung aufgiesst. Durch die Oxydation des Branntweins in den Fässern steigt die Temperatur in denselben, wenn die Oxydation lebhaft ist, um 6^0 bis 8^0. Die nach dem Aufgiessen abfliessende saure Flüssigkeit wird mit etwas Branntwein versetzt zum zweiten und zum dritten Mal auf den Essigbilder gebracht, um allen Alkohol zu oxydiren und um starken Essig zu erhalten.

Die regelmässige Arbeit der Essigbilder ist wesentlich bedingt durch das Einhalten der richtigen Temperatur in den Fässern, welche durch passend angebrachte Thermometer stetig beobachtet wird; sowie durch das gleichmässige Nachfüllen des Essigguts und gute Vertheilung desselben, so dass es über die ganze Fläche sich vertheilt und gleichmässig abfliesst. Man hat zu dem Ende auch mechanische Vorrichtungen nach Art der Schaukeltröge, des Segner'schen Wasserrades u. a. m. angebracht.

Da auch eine regelmässige Luftzufuhr wesentliches Erforderniss ist, so hat man auch Aspiratoren angebracht, um die Luft unten aus den Essigbildern abzusaugen; oder man hat Druckvorrichtungen eingerichtet, um frische Luft durch den Apparat von oben nach unten, also in der Richtung der Flüssigkeit durchzupressen. Nach Pasteur ist die Bildung von Essig auch in den Essigbildern durch die Gegenwart von *Mycoderma aceti* bedingt.

Eigenthümliche Erscheinungen sind die Essigaale*), kleine halblinienlange Infusorien, *Vibrio aceti*, welche auch bei gutem Gange der Essigbilder sich in geringer Menge finden, zuweilen aber in solcher Menge in den Fässern sich ansetzen, dass sie den Gang der Essigbildung stören. Diese Essigälchen haben Sauerstoff zum Leben nothwendig; unter der Pilzdecke sterben sie ab, auch durch Erhitzen auf 60^0 bis 80^0 sterben sie; man kann sie daher wohl durch Aufgiessen von heissem Essig, durch Zusatz von ätherischem Oel u. dgl. tödten, doch kann diese Behandlung auch die Wirkung der Fermente stören. Man nimmt häufig an, dass die Essigaale die Larven der Essigfliege (*Musca cellaris*) sind, welche sich in den Essigstuben oft in grossen Schwärmen zeigt.

*) Czernat, Bull. soc. imp. Moscou 1849. *22*; Pasteur, Der Essig etc. S. 109.

Der regelmässige Gang der Essigbilder erfordert grosse Sorgfalt und Aufmerksamkeit und Regelmässigkeit im Aufgeben der Flüssigkeit, Einhalten der Temperatur u. s. w. Es treten nicht selten Störungen, sogenannte Krankheiten der Essigbilder ein, welche oft nur dadurch gehoben werden können, dass der Essigbilder vollständig geleert und gereinigt wird.

Dass die Essigbilder Unvollkommenheiten zeigen und manche Nachtheile haben, ist begreiflich. Als ein Uebelstand wird namentlich der unvermeidliche Verlust an Alkoholdampf bezeichnet. Natürlich giebt es zahlreiche Vorschläge und Anweisungen, den verschiedenen Uebelständen abzuhelfen; doch liegen hier sehr widersprechende Angaben vor, was Einer rühmt verwirft der Andere, und umgekehrt. Man hat auch statt der Hobelspähne Holzklötzchen, Sägemehl, selbst Glasscherben u. a. m. genommmen. Singer[8]) hat einen Apparat construirt, welcher aus einer Anzahl hölzerner Gefässe besteht, welche durch eine grosse Anzahl von hölzernen Röhren mit einander verbunden sind, so dass die Essigmischung in Tropfen vertheilt von einem Gefäss in das andere gelangt, wobei sie mit Luft auf einer grossen Oberfläche in Berührung kommt. Die Essigbildung soll hier regelmässig und ohne Verlust von Alkohol und Wärme vor sich gehen.

Spitaler[9]) hat bei Construction von kleinen Essigbildern von 10 Liter Inhalt, welche den Essig für einzelne Haushaltungen, für Apotheken u. s. w. liefern sollen, statt der Hobelspähne Holzkohle angewendet. Die Versuche von Stenhouse, wonach Kohle die Oxydation und Verwesung organischer Körper wesentlich erleichtert, spricht wohl für die Wirksamkeit der Holzkohle in den Essigbildern; andererseits ist zu befürchten, dass die gährungswidrige Eigenschaft der Kohle störend wirkt.

Nach Wiedemann[10]) bewirkt Ozon leicht die Oxydation des Alkohols und Bildung von Essigsäure, was allerdings Knieriem und Meyer[2]) bestreiten. Löw[11]) giebt ein Verfahren an, Ozon zu diesem Zwecke darzustellen, indem ein kräftiger Luftstrom über eine Anzahl klein gehaltener Gasflammen geblasen wird.

Der wie oben angegeben in den Essigbildern erhaltene Branntweinessig bleibt dann in Fässern einige Zeit liegen, wobei er sich klärt, und geringe Mengen Alkohol noch in Essigsäure übergehen; zugleich verbessert sich durch das Ablagern der Geruch und Geschmack des Essigs.

Der reine Branntweinessig ist wenig gefärbt, er schmeckt und riecht nur nach Essigsäure, wenn der Branntwein frei von Fuselöl war; Essig aus unreinem Kartoffelbranntwein riecht unangenehm und schmeckt kratzend; Essig aus Kornbranntwein schmeckt und riecht angenehmer. Weinessig hat einen eigenthümlichen angenehmen Geschmack und Geruch, besonders der nach der älteren langsamen Methode dargestellte Essig, er eignet sich daher besonders zum Tafel- und Speiseessig. Branntweinessig, der besonders haltbar ist, weil er sehr wenig fremde Bestandtheile enthält, und sich daher für manche Verwendung so zum Einmachen von Früchten u. s. w. besonders eignet, wird, um ihm die Farbe, den Geruch und Geschmack von Weinessig zu geben, mit Heidelbeeren, Malvenblättern, mit gebranntem Zucker, sogenannter Couleur gefärbt, und mit sehr geringen Mengen Essigäthyläther und Essigamyläther versetzt; auch setzt man wohl geringe Mengen Gewürze oder ätherische Oele zu; oder man digerirt den Essig mit gewürzhaften Kräutern, Esdragon, Basilicum u. a. m. (s. aromatischer Essig S. 83). Schulze setzt schon dem Essiggut geringe Mengen Nelken oder andere ätherische Oele zu; der Geruch soll dann wesentlich feiner werden.

Der Essig enthält ausser Essigsäure und Wasser flüchtige und nicht flüchtige Bestandtheile, welche fremden Bestandtheile, also wesentlich Farbe, die Art des Geschmacks und Geruchs bedingen; bei der Untersuchung von Essig ist also 1) sein Gehalt an Essigsäure zu bestimmen, 2) auf fremde Beimengungen zu prüfen.

Das specifische Gewicht des Essigs, etwa 1,0015 bis 1,034 giebt keinen Anhaltspunkt über den Gehalt an Essigsäure, da auch noch andere auf die Dichtigkeit einwirkenden Bestandtheile im Essig enthalten sind, und da überdies die Veränderung des Säuregehaltes eine nur geringe Veränderung der Dichtigkeit veranlasst. Man bestimmt daher den Gehalt an Essigsäure immer auf chemischem Wege durch Sättigen mit einer Base; früher nahm man hierzu allgemein gereinigtes kohlensaures Kali; 480 Gran (= 1 Unze) guter Essig sollen 30 Gran kohlensaures Kali sättigen. Dieses Carbonat ist aber selten ganz rein, es hält besonders Wasser sehr fest zurück, so dass selbst staubig trocknes Salz noch 10 bis 15 Proc. Wasser enthält, überdies ist das Salz sehr hygroskopisch, so dass es beim Aufbewahren und beim Abwägen immer noch Wasser aufnimmt; es ist daher ein durchaus unbrauchbarer weil ungenauer Maassstab. Zweckmässiger ist es, wasserfreies kohlensaures Natron (durch Erhitzen von reinem doppeltkohlensauren Na-

tron erhalten), oder reines krystallisirtes Natroncarbonat ($CO_3Na_2 + 10H_2O$) zu nehmen; 60 Thle. reiner Essigsäure sättigen 53 Thle. wasserfreies oder 143 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron; 100 Thle. Essigsäure sättigen also 88,33 Thle. wasserfreies oder 238,8 krystallisirtes Carbonat. Waren also auf 100 Gran Essig 4,25 Gran wasserfreies Natroncarbonat zum Sättigen erforderlich, so enthält der Essig $\frac{4,25}{0,8833} = 4,8$ Proc. Essigsäure. Wurden für 100 Gran eines anderen Essigs 12,23 Gran krystallisirte Soda zum Sättigen verbraucht, so enthält dieser $\frac{12,210}{2,388} = 5,1$ Proc. Essigsäure. Nimmt man 480 Gran (1 Unze) Essig zur Prüfung, so hat man die verbrauchten Grane an kohlensaurem Natron durch 4,24 $\left(=\frac{53 \cdot 480}{60 \cdot 100}\right.$ oder $\left.\frac{0,8833 \cdot 480}{100}\right)$ zu dividiren, um den Procentgehalt an Essigsäure zu erhalten; wurden z. B. 20 Gran verbraucht, so ist $\frac{20}{4,24} = 4,7$ der Procentgehalt an Essigsäure. Den Punkt der Sättigung erkennt man durch die Farbenveränderung der dem Essig zugemischten Lackmuslösung; das Verfahren ist freilich nicht absolut genau, weil das neutrale essigsaure Salz nicht neutral, sondern schwach basisch reagirt; doch ist dieser Fehler verschwindend, da man beim Sättigen das Natronsalz auch bis zur basischen Reaction zusetzt.

Ist der Essig stark gefärbt, so ist die Färbung durch Lackmus schwierig zu erkennen; anstatt Lackmustinctur ist es dann oft zweckmässig Lackmuspapier anzuwenden, und dieses von der Rückseite zu befeuchten.

Die Menge der Essigsäure ergiebt sich auch aus dem Gewicht der entwickelten Kohlensäure nach dem Verfahren von Will und Fresenius (s. Bd. I, S. 51); 1 g Kohlensäure entspricht bei Anwendung von Monocarbonat = 2,727 Essigsäure; bei Anwendung von Bicarbonat = 1,364 Essigsäure. Weniger genau wird zuweilen der Gehalt an Essigsäure so bestimmt, dass man ein Stückchen trocknen gewogenen Marmors oder reinen Kalksteines in eine abgewogene Menge Essig bringt, nach dem Sättigen der Säure den Kalkstein abwäscht, trocknet, und wieder wägt; aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich die Menge des gelösten kohlensauren Kalkes und daraus die der Essigsäure; 100 Gewichtstheile gelösten kohlensauren Kalkes entsprechen 120 g Essigsäure.

Statt mit kohlensaurem Alkali bestimmt man die Essigsäure zweckmässig durch Titriren mit kaustischem Alkali, weil hier der Sättigungspunkt sicherer zu erkennen ist als bei Gegenwart von Kohlensäure. Eine Normallösung von kaustischem Natron (s. Bd. I, S. 528 und 538), 40 g NaOH in 1 Liter entspricht 60 g Essigsäure; 1 ccm Natronlösung also 0,060 g Essigsäure; wurden also auf 10 g Essig z. B. 8,5 ccm Natronlauge verbraucht, so enthält derselbe $8,5 \times 0,6 = 5,1$ Proc. Essigsäure.

Statt Natronhydrat kann man auch verdünnte Ammoniakflüssigkeit verwenden.

Otto hat nach Art der Alkalimeter ein Acetometer construirt, um den Procentgehalt an Säure abzulesen. Das Acetometer (Fig. 1) ist ein 13 bis 14 mm weites Glasrohr von etwa 20 bis 30 Centimeter Länge. Der untere Theil bis a, 1 g fassend, wird mit Lackmuslösung (Bd. I, S. 538) gefüllt; der Raum a bis b fasst 10 g Wasser von 16,2°; er ist in zwei gleiche Theile $a\beta$ und βb getheilt; von b bis 1, von 1 bis 2 u. s. w. fasst das Rohr je 2080 g Wasser oder 2,070 des flüssigen Ammoniaks von 0,995 spec. Gew., [in 100 Thln. = 1,369 Thle. Ammoniak (NH_3) enthaltend, also in 2,070 = 0,028338 NH_3]; diese Menge welche genau hinreicht um 0,100 g Essigsäure zu neutralisiren. Bei der Prüfung eines Essigs giesst man zuerst bis a Lackmuslösung in das Acetometer, dann bis b den zu untersuchenden Essig und setzt nun allmälig Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis gerade die blaue Lackmusfarbe wieder eintritt; die Anzahl der Grade, welche verbraucht wurden, geben nach dem Obigen die Procente des Essigs an Essigsäure. Das Resultat ist streng genommen nicht genau, da 1 ccm Essig = 1,0 g genommen ward, während er etwas schwerer ist, doch ist der Fehler sehr gering; man kann diesen Fehler wenn nöthig leicht corrigiren, wenn man das gefundene Resultat durch das specifische Gewicht des Essigs dividirt; waren z. B. 9,0 Proc. Essigsäure in einem Essig von 1,02 specif. Gewicht gefunden, so ist der richtige Gehalt $\frac{9,0}{1,02} = 8,8$ Proc.

Fig. 1.



Oder man wägt 10 g Essig ab, und setzt so viel Wasser hinzu, dass der Essig den Raum ab einnimmt. Hat man viel stärkeren Essig zu untersuchen, so füllt man den Raum $a\beta$ mit Essig, βb mit Wasser; das gefundene Resultat ist dann mit 2 zu multipliciren. Oder man verdünnt

1 g des Essigs mit 1 g, mit 3 g oder mit 9 g Wasser, füllt dann den Raum ab mit diesem Essig, und multiplicirt das gefundene Resultat mit 2, mit 4 oder mit 10.

Otto giebt folgende Tabelle, um durch Mischen von stärkerem Ammoniak mit Wasser die Normalflüssigkeit von 0,995 specif. Gew., 1,369 Proc. NH_3 enthaltend, darzustellen.

Specif. Gew. bei 16°	Procentgehalt an NH_3	Zu 1 Liter Normalflüssigkeit in Cubikcentimetern	
		Ammoniak	Wasser
0,9517	12,000	114,1	885,9
0,9526	11,750	116,5	883,5
0,9526	11,500	119,0	881,0
0,9545	11,250	121,7	878,3
0,9555	11,000	124,5	875,5
0,9564	10,750	127,3	872,7
0,9574	10,500	130,4	869,6
0,9583	10,250	133,5	866,5
0,9593	10,000	137,0	863,0
0,9612	9,500	144,0	866,0
0,9631	9,000	152,0	848,0
0,9641	8,750	156,4	843,6
0,9650	8,500	161,0	839,0
0,9669	8,000	171,0	829,0
0,9688	7,500	182,5	817,5
0,9707	7,000	195,6	804,4
0,9726	6,500	210,6	789,4
0,9745	6,000	228,0	772,0
0,9764	5,500	249,0	751,0
0,9783	5,000	273,8	756,2

Die verdünnte Ammoniakflüssigkeit von 0,995 verändert in gut verschlossenen Gläsern ihren Titer nicht. Man wendet vielfach statt des Ammoniaks titrirte Natronlauge an, diese muss im Liter statt 1,369 NH_3 = 3,221 NaOH enthalten, oder in je 1° des Acetometers = 0,06667 g NaOH entsprechend = 0,100 Essigsäure.

Statt Ammoniak oder Natronlauge kann auch Kalk[12]) oder Barytwasser oder eine Lösung von Zuckerkalk[13]) genommen werden, doch gewähren diese Lösungen gegenüber den Alkalien keinen Vortheil, und sind weniger zweckmässig, weil sie durch Anziehung von Kohlensäure und dadurch bewirkter Abscheidung von kohlensaurem Alkali den Titer verändern.

Der gewöhnliche Essig enthält etwa 4 bis 5 Proc., der Doppelessig etwa 8, und der sogenannte Tripelessig 11 bis 13 Proc. Essigsäure.

Die Prüfung des Essigs durch Titriren setzt selbstverständlich die Abwesenheit anderer Säuren voraus; Weinessig und Obstessig enthalten nun wohl eine geringe Menge freier Pflanzensäure, Weinsäure u. a. m., ihre Quantität ist aber so äusserst gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Dagegen wird der käufliche Essig betrügerischerweise wohl mit etwas freier Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, seltener mit Salpetersäure; von organischen Säuren könnte wegen des Preises nur Oxalsäure angewandt werden. Bei Prüfung des Essigs auf Schwefelsäure oder Salzsäure handelt es sich nur um Prüfung auf freie Säuren, denn aller Weinessig sowie mit gewöhnlichem Brunnenwasser dargestellter Malz- und Branntweinessig wird mit Barytsalz oder mit Silbersalz auf Sulfate oder Chlormetalle reagiren. Freie Mineralsäure wird leicht durch das Verhalten gegen Stärkmehl erkannt; kocht man 100 g reinen Essig nach Zusatz von 0,050 bis 0,100 g Stärkmehl 20 bis 30 Minuten lang, so wird das Stärkmehl nicht verändert, und Jod zeigt durch die bekannte Reaction in der Flüssigkeit das unveränderte Stärkmehl an; enthält der Essig selbst nur Spuren freier Mineralsäuren oder Oxalsäure, so ist die Stärke in Dextrin oder Glucose verwandelt, und reagirt nicht mehr mit Jod, die Flüssigkeit giebt aber mit alkalischer Kupferlösung jetzt die Zuckerreaction.

Weitere Reagentien auf freie Mineralsäuren sind: Jodkaliumlösung mit Stärkelösung und sehr verdünnter Eisenoxydacetatlösung versetzt; oder eine verdünnte Lösung von reinem essigsauren Eisenoxyd mit etwas Schwefelcyankaliumlösung versetzt; reiner Essig verändert diese Lösungen nicht; bei Gegenwart von freier Mineralsäure färbt sich die erste Lösung blau, die zweite roth [14]).

Ein geringer Gehalt an freier Schwefelsäure zeigt sich auch daran, dass beim Eindampfen solchen Essigs mit ein wenig Rohrzucker oder beim Eintrocknen von solchem Essig auf Papier in der Wärme diese durch Verkohlung geschwärzt werden [14]). Oder man taucht ein längeres Stück Filtrirpapier mit dem unteren Ende in den Essig, so dass die Flüssigkeit in dem Papier in die Höhe steigt, und trocknet dann bei 100°; enthielt der Essig freie Mineralsäure, so wird das Papier jetzt geschwärzt. Böttger prüft die Essigsäure mit Chlorcalciumlösung auf freie Schwefelsäure, da die im Essig vorhandenen schwefelsauren Salze hiermit keinen Niederschlag geben.

Witz[15]) benutzt Methylanilinviolett als Reagens auf freie Mineralsäuren im Essig, indem die rothviolette Lösung desselben durch freie Essigsäure nicht merkbar verändert wird; nur bei starker Essigsäure wird die Lösung mehr blau; eine sehr geringe Menge freier Mineralsäure macht dagegen die Lösung blaugrün.

Zuweilen sollen dem Essig auch scharf schmeckende Substanzen zugesetzt werden, um ihn für den Geschmack stärker erscheinen zu lassen; so schwarzer und besonders spanischer Pfeffer, Senfsamen, Bertramwurzel u. a. m.; neutralisirt man Essig mit kohlensaurem Kalk oder Magnesia, so verschwindet der saure Geschmack, und es zeigt sich dann der brennende Geschmack von Senf und ähnlichen Substanzen.

Um Essig auf Blei, Kupfer, Zink, Zinn und andere Metalle zu prüfen, sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff; ein hierbei etwa entstehender Niederschlag ist auf die verschiedenen Metalle wie gewöhnlich zu untersuchen.

Der Gehalt des Essigs an fremden nicht flüchtigen Stoffen wird durch Abdampfen im Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 110° erkannt.

Vielfach versetzt man den als Zusatz zu Nahrungsmitteln verwendeten Essig mit Gewürzen, und stellt sogenannte Kräuteressige dar; so durch Digestion des Essigs mit Basilicumkraut, Estragon (*Artemisia Dracunculus*), Lorbeerblätter, Kraut und Wurzel von Sellerie, Petersilie, Feldkümmel, Origanum, Pfeffer, Piment, Nelken, schwarzen Senf, Thymian, Majoran, Boretsch (*Borago officinalis*) u. a. m. Diese Substanzen werden zerstossen einige Tage mit Essig digerirt. Als Beispiel mag folgende Vorschrift dienen:

200 g Estragon, je 60 g Basilicumkraut und Lorbeerblätter; 30 g Schalotten (von *Allium Ascalonicum*) werden mit 3000 g Essig übergossen einige Tage digerirt. Oder man nimmt Schalotten (s. oben) oder Rockambollen (von *Allium Scorodoprasum*) 25 g; Lorbeerblätter, Sardellen und Kappern je 37,5 g; Estragonkraut 75 g, Essig 1000 g; man digerirt dies Gemenge einige Tage. Man kann auch Estragonkraut, Lorbeerblätter u. s. w. mit Wasser destilliren und das wässerige Destillat mit starkem Essig vermischen. Oder man digerirt 1000 g Essig mit 100 bis 120 Thln. gestossenem schwarzen Pfeffer.

Solche Kräuteressige dienen nur als Zusatz zu gewöhnlichem Essig.

Essig wird in grosser Menge für ökonomische Zwecke als Zusatz zu Speisen, zum Conserviren von Früchten, Fleisch u. s. w. verwendet; hierbei kommt es theils auf den Wohlgeschmack an, wo guter Weinessig vorzuziehen ist, theils auf die Reinheit und Haltbarkeit des Essigs, in welchem Falle der Branntweinessig weil reiner als der bessere zu bezeichnen ist. Bei der Darstellung von chemischen Präparaten ist es oft nöthig, besonders die fremden färbenden und die nicht flüchtigen Bestandtheile abzuscheiden, destillirten Essig darzustellen; das geschieht durch die Destillation; dabei gehen zuerst die flüchtigen Bestandtheile Alkohol, Aldehyd, Aetherarten u. dgl. über, später destilliren Wasser und Essigsäure, und im Rückstande bleiben die nicht flüchtigen Bestandtheile als extractartige Masse (früher als *Sapo aceti* bezeichnet). Der sogenannte destillirte Essig der Apotheken, *Acetum destillatum* s. *Ac. purum* wird jetzt nur durch Verdünnen von concentrirtem Essig des Handels (s. S. 84) dargestellt; er enthält 5 bis 6 Proc. Essigsäure; nach der *Pharm. Germ.* 6 Proc.; 100 Thle. des Essigs sättigen 5,3 Thle. wasserfreies kohlensaures Natron. *Fg.*

Essig, aromatische. Darunter versteht man besonders die für pharmaceutische Zwecke bestimmten Präparate, die besonders aus reiner oder wenig verdünnter Essigsäure dargestellt werden; früher nahm man hierzu die durch trockne Destillation von Kupferacetat erhaltene Aceton enthaltende Essigsäure; jetzt benutzt man die starke Essigsäure des Handels, welche hauptsächlich aus Holzessig dargestellt wird. Man setzt der Essigsäure ätherische Oele zu: z. B. auf 100 g 12 g Nelkenöl, je 8 g Lavendelöl, Citronöl, je 4 g Bergamottöl, Thymianöl und 2 g Zimmtöl. Oder 80 g Essigsäure, 40 g Essigäther, 10 g Lavendelöl, 9 g Citronöl, 2 g Bergamottöl, 1,5 g Thymianöl und 1 g Zimmtöl.

Nach Mohr versetzt man gleiche Theile Essigsäure und Essigäther mit sehr wenig Nelkenöl.

Solche Präparate dienen hauptsächlich als belebende Riechmittel bei Schwächezuständen, Ohnmachten u. s. w.

Verdünnte aromatische Essige werden als Waschmittel oder als Zusatz zum Waschwasser, zum Einreiben überhaupt, äusserlich besonders als Mittel gegen Ansteckung, zur Zerstörung von Miasmen in Krankenzimmern u. s. w. gebraucht. Im grossen Ruf stand in dieser Beziehung der Pressessig oder Räuberessig (*Vinaigre des quatre voleurs*), durch dessen Anwendung sich vier Männer in Marseille zur Zeit der Pest vor Ansteckung geschützt, und dies benutzt haben sollen zum Berauben der Pestkranken. Als Beispiel der vielen hierher gehörenden Vorschriften mögen die folgenden dienen: Auf 112 Thle. Essig kommen 12 Thle. Wermuth, 8 Thle. Lavendelblüthen, 4 Thle. Krausemünze, je 6 Thle. Rosmarin, Raute und Salbei; je 1 Thl. Kalmuswurzel, Zimmt, Nelken, Muskat und Knoblauch; man digerirt das Gemenge einige Tage in gelinder Wärme, und setzt dann der ausgepressten Flüssigkeit 2 Thle. Campher in 8 Thln. concentrirtem Essig gelöst zu.

Nach einer anderen Vorschrift nimmt man auf 100 Thle. Essig: Pfeffermünze, Rosmarin und Salbei je 2,5 Thle., Nelken, Angelica und Zittwerwurzel je 0,6 Thle.

Statt des früher durch Digestion von Kräutern dargestellten officinellen Gewürzessigs (*Acetum aromaticum* oder *Ac. prophylacticum*) stellt man denselben jetzt durch Mischen von Essig mit ätherischem Oel dar: je 1 Thl. Rosmarinöl, Wachholderöl und Citronöl, 2 Thle. Thymianöl, 5 Thle. Nelkenöl, 50 Thle. aromatische Tinctur, 100 Thle. Zimmttinctur, 200 Thle. concentrirten Essig (von etwa 30 Proc. Säuregehalt) und 1000 Thle. Wasser*).

Wohlriechende Essige besonders zum Räuchern in Wohn- und Krankenzimmern sowie als Zusatz zum Waschwasser stellt man besonders durch Lösen von ätherischen Oelen her, Rosenöl, Nelkenö, Bergamottöl, Orangeblüthenöl u. s. w. in Alkohol, und Zusatz von so viel starkem Essig (von 30 Proc.), dass die Lösung noch klar bleibt. Nachstehende Vorschrift wird oft benutzt: Je 1 Thl. Nelkenöl Cassiaöl und Moschustinctur, 2 Thle. Perubalsam, 3 Thle. Bergamottöl, 100 Thle. Alkohol; die Lösung wird mit so viel concentrirtem Essig versetzt, dass sich noch kein Oel ausscheidet. Oder 1 Thl. Nelkenöl, 1 Thl. Macisöl, 4 Thle. Neroliöl, 8 Thle. Citronöl, 12 Thle. Bergamottöl in 250 Thln. Spiritus gelöst, und mit 500 bis 600 Thln. Essigsäure (von 30 Proc.) vermischt. Durch Zusatz von $^1/_2$ Thl. Rosenöl erhält der Essig starken Rosengeruch. Früher ward Rosenessig wohl durch Destillation von Essig über Rosenblätter und Färben des Destillates mit etwas Karmin erhalten. *Fg.*

Essig, concentrirter. Als concentrirten Essig (*Acetum concentratum*) bezeichnen die Pharmakopoeen eine wässerige reine Essigsäure, 30 bis 50 Proc. Säurehydrat ($C_2H_4O_2$) enthaltend. Man kann diese Säure durch Concentration von gewöhnlichem Essig durch Destillation über Kochsalz darstellen. Zweckmässiger stellt man die Säure aus essigsaurem Salz durch Destillation mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser dar; man nimmt krystallisirten Bleizucker auf 100 Thle. 50 Thle. Schwefelsäure und 10 bis 15 Thle. Wasser, oder auf 100 Thle. krystallisirtes essigsaures Natron 40 Thle. Schwefelsäure und 30 Thle. Wasser nach Mohr[1]) und Buchner; oder auf 100 Thle. krystallisirtes Natronsalz 75 Thle. Schwefelsäure und 30 Thle. Wasser nach Hager[2]). Die Destillation wird in einer Glasretorte oder in einem Kochkolben mit passendem Kühlapparat vorgenommen.

Der concentrirte Essig des Handels wird jetzt fast ausschliesslich aus rohem Holzessig dargestellt, nachdem man Mittel gefunden hat, den Essig hieraus absolut frei von Empyreuma zu erhalten. Der durch trockne Destillation von Holz (s. d.) erhaltene Essig wird nach dem Rectificiren mit kohlensaurem Natron gesättigt, und nach dem Absetzen von Theer die klare Flüssigkeit abgegossen und in eisernen Gefässen zur Krystallisation verdampft; die Krystalle werden wiederholt gelöst und umkrystallisirt für sich oder nach dem Behandeln mit Knochenkohle. Die reinen farblosen Krystalle werden dann zur Zerstörung der empyreumatischen Beimengungen in eisernen Kesseln geschmolzen und zuletzt auf etwa 250° bis 300° erhitzt. Das geschmolzene Salz wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Durch Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure nach den angegebenen Verhältnissen erhält man reine Essigsäure[3]).

Häufig stellt man aus dem rohen Holzessig zunächst Kalksalz dar; die rohe Säure wird mit Kalk gesättigt, die Salzlösung filtrirt und auf die Hälfte ab-

*) Pharm. Germ. von 1872.

Essig, concentrirter: [1]) Dingl. pol. J. *208*, S. 307. — [2]) Commentar zur Pharm. Germ. *1*, S. 22. — [3]) Dollfus, Chem. Centralbl. 1875, S. 728, 744. — [4]) Völckel, Ann. Ch. Pharm. *82*, S. 49, 60.

gedampft; nachdem die Lösung mit etwas Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt ist, scheidet sich beim Stehen Harz und Theer; beim Erhitzen verflüchtigen sich jetzt Phenol und flüchtige Theeröle; die Lösung wird nun zur Trockne eingedampft und hinreichend erhitzt, so lange sich noch fremde Körper verflüchtigen. 100 Thle. Salzmasse werden dann mit 25 Thln. Wasser und etwa 90 Thln. Salzsäure versetzt und destillirt [4]). Um das Destillat frei von empyreumatischen Substanzen zu erhalten, wird es über etwas Kalibichromat rectificirt [4]); um es frei von Salzsäure zu erhalten, wird es mit etwas reinem essigsauren Salz versetzt rectificirt. Häufig wird die Lösung des Kalksalzes auch durch Glaubersalz zersetzt, um Natronsalz zu erhalten, und dieses wie oben angegeben behandelt.

Zur Destillation des concentrirten Essigs dienen im Kleinen Glasretorten und gläserne Kühlapparate; im Grossen destillirt man die Säure aus kupfernen Blasen mit Helm und Kühlrohr aus Zinn, Silber, Glas oder Steinzeug; nach Völckel können auch Helm und Kühlrohr unbedenklich von Blei sein, doch ist dann nur der erste und letzte Theil des Destillates bleihaltig.

Häufig wird jetzt der concentrirtere Essig aus der stärkeren Essigsäure des Handels, welche 70 bis 90 Proc. Säurehydrat enthält und aus Holzessig dargestellt und in der angegebenen Weise gereinigt ist, durch Verdünnen mit Wasser erhalten; nach der *Pharm. Germ.* soll dieses *Acid. aceticum dilutum* aus der stärkeren Essigsäure mit Wasser so verdünnt werden, dass es 30 Proc. Essigsäure enthält, und ein specif. Gewicht von 1,040 hat; die Essigsäure des Handels enthält 30 bis selbst über 50, meistens etwa 45 bis 50 Proc. Essigsäurehydrat, und hat ein specif. Gew. von 1,05 bis 1,06. Diese wässerige Essigsäure ist farblos, von reinem sauren Geruch, und verdünnt rein sauer schmeckend; die Essigsäure darf selbstverständlich keine fremden Säuren namentlich keine Salz- oder Schwefelsäure, auch nicht schweflige Säure enthalten, und muss frei von Empyreuma sein, dessen Geruch nach dem Neutralisiren mit Natroncarbonat bemerkbar ist, auf welches aber namentlich nach Verdünnen des Essigs auch durch Zusatz von sehr wenig Kalipermanganat untersucht wird, indem bei reinem Essig die Flüssigkeit die rothe Farbe behält, bei Gegenwart von schwefliger Säure oder von Empyreuma verschwindet die rothe Farbe.

Der reine concentrirte Essig wird zuweilen wohl zur Darstellung von gewöhnlichem Essig verwendet (durch Verdünnen mit Wasser und Färben), hauptsächlich jedoch wird er in der Technik gebraucht, in der Kattundruckerei, sowie auch zur Darstellung reiner essigsaurer Salze, von Bleizucker u. a. m. *Fg.*

Essig, destillirter s. S. 83.

Essigaale s. S. 79.

Essigäther, brenzlicher ist unreines Aceton.

Essigaldehyd syn. Aldehyd.

Essigbilder s. S. 79.

Essig, medicinische. Mit Essig allein oder mit Spiritus und Essig bereitete Auszüge von Pflanzenstoffen, *Aceta medicata*, waren früher mehr im Gebrauch, jetzt sind nur wenige officinell, wie *Acetum Colchici*, *Ac. Digitalis*, *Ac. Scillae*.

Essige Säure syn. acetylige Säure s. Bd. I, S. 48.

Essiggeist syn. Aceton. Brenzlicher Essiggeist ist unreines Aceton.

Essiggeistäther syn. Mesityloxyd.

Essiglampe nannte Döbereiner*) eine Vorrichtung, Alkohol mit Hülfe von Platinmohr in Essigsäure zu verwandeln, indem der in absoluten Alkohol tauchende Docht dem Platin fortwährend Alkohol zuführt, und es so feucht erhält.

Essigmutter s. S. 77.

Essigsäure, Acetylsäure, Aethoxylsäure, Methylameisensäure; zweites Glied der Fettsäurereihe $C_2H_4O_2$, ist wohl die älteste bekannte Säure. Schon die Alten kannten den Weinessig, Geber lehrte die Reinigung desselben durch Destillation (s. Essig). Eine concentrirtere, aber durch Aceton etc. verunreinigte Essigsäure wurde von Basilius Valentinus (15. Jahrh.), später von Tachenius (1666) durch Destillation des Grünspans (Kupfergeist, *spiritus aeruginis* s. *veneris*) erhalten. Stahl (1702) und Westendorf (1772) lehrten die Darstellung der starken Essigsäure durch Destillation von essigsaurem Kali resp. Natron und Vitriolöl, und Lowitz entdeckte endlich 1789 das krystallisirte Hydrat, nachdem schon 30 Jahre

*) Schweigg. J. 47, S. 120.

früher der Graf von Lauragais darauf aufmerksam gemacht hatte, dass der recht concentrirte Kupferspiritus krystallisiren könne. Die von Berthollet behauptete und von Chaptal und Dabit vertheidigte Ansicht, dass die durch Destillation des Grünspans erhaltene Essigsäure reicher an Sauerstoff sei als die gewöhnliche, wurde von Adet und Darracq widerlegt, und ebenso der von Proust angenommene Stickstoffgehalt durch Tromsdorff als irrthümlich nachgewiesen. Dass bei der trocknen Destillation von Holz, Zucker, Gummi etc. Essigsäure entsteht, wurde zuerst von Glauber 1648 erwähnt, später wurden die so erhaltenen Producte als eigenthümliche Säuren, brenzliche Holzsäure, Schleimsäure etc. unterschieden, bis von Fourcroy und Vauquelin ihre Identität mit der Essigsäure nachgewiesen wurde, was auch durch Thénard für die von Berthollet durch Destillation thierischer Stoffe erhaltene „zoonische Säure" bewiesen wurde. Dass die Bildung der Essigsäure aus Alkohol auf einem Oxydationsprocesse beruhe, wurde schon von Lavoisier erkannt, dabei aber von ihm und seinen Nachfolgern meistens angenommen, dass noch gleichzeitig Kohlensäure entstehe, was erst durch die Versuche von Döbereiner seine Widerlegung fand [1]).

Die quantitative Zusammensetzung wurde zuerst 1814 durch Berzelius richtig bestimmt, die Radicaltheorie betrachtete sie als das Hydrat des Trioxyds des Acetyls $(C_4H_3)O_3 + HO$ *), analog $SO_3 + HO$; oder als das Oxydhydrat des Acetoxyls $(C_4H_3O_2)O + HO$ *); Berzelius hielt sie für eine gepaarte Oxalsäure $C_2H_3 + C_2O_3 + HO$ *); Kolbe als Kohlensäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Methyl vertreten ist, $C_2 . C_2H_3 . O_3 + HO$ *). Die Typentheorie leitete sie vom Typus Wasser ab, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das sauerstoffhaltige Radical Acetyl ersetzt ist, $C_2H_3O . H . O$. Jetzt betrachten wir sie als eine Verbindung des Methyls mit der Carboxylgruppe, veranlasst durch die unvollständige Sättigung der in beiden Radicalen enthaltenen Kohlenstoffaffinitäten, $CH_3 - COOH$.

Die Essigsäure findet sich vielfach in der Natur theils frei, theils in Verbindung mit Basen oder Alkoholen als Salze oder Ester. Nach älteren Angaben von Vauquelin, Hermbstädt u. A. [1]) enthält der Saft vieler Pflanzen namentlich der Bäume (Esche, Buche, Eiche) dieselbe frei oder an Kali, Kalk etc. gebunden; das über die Blumen von *Matricaria Chamomilla* oder *Origanum Majorana* [2]) *Anthemis nobilis*, über *Cardamomen*, Kümmel, Fenchel, Wurmsamen [3]), Baldrianwurzel [4]), die Rinde von *Viburnum Opulus* [5]), die Tamarindenfrüchte [6]), Johannisbrod [7]) und andere Pflanzen und Pflanzentheile destillirte Wasser enthält neben flüchtigen Säuren auch Essigsäure. Als Glycerid Triacetin [8]) ist sie im Oele der Früchte des Spindelbaumes, *Evonymus europaeus* und im Crotonöl [14]), als Octylester im ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* [10]) und *H. spondylium* [9]), als Sycocerylester [11]) im Harze von *Ficus rubiginosa* enthalten.

---

*) Alte Aequivalentgewichtssymbole C = 6, O = 8.

Essigsäure: [1]) Kopp, Geschichte der Chemie 1847. *4*, S. 332; Gmelin's Lehrb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 618. — [2]) Hantz, J. pr. Chem. *62*, S. 317. — [3]) Wunder, J. pr. Chem. *64*, S. 499. — [4]) Erlenmeyer u. Hell, Ann. Ch. Pharm. *160*, S. 272. — [5]) Moro, Chem. Gaz. 1853, S. 281. — [6]) Gorup-Besanez, Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 396. — [7]) Grünzweig, Ann. Ch. Pharm. *162*, S. 193. — [8]) Schweitzer, J. pr. Chem. *53*, S. 437; Jahresber. 1851, S. 444. — [9]) Zincke, Ann. Ch. Pharm. *152*, S. 1. — [10]) Franchimont u. Zincke, Ann. Ch. Pharm. *163*, S. 193. — [11]) Warren de la Rue u. H. Müller, Zeitschr. Chem. 1860, S. 743. — [12]) Scheerer, Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 196. — [13]) Schottin, Jahresber. 1851, S. 704. — [14]) Geuther u. Fröhlich, Zeitschr. Chem. 1870, S. 26; Jahresber. 1870, S. 673. — [15]) Thudichum, Chem. Soc. J. [2] 8, p. 400; Jahresber. 1870, S. 918. — [16]) Nöllner, Ann. Ch. Pharm. *38*, S. 299. — [17]) Liebig, Ann. Ch. Pharm. *70*, S. 363. — [18]) How, Ann. Ch. Pharm. *84*, S. 287. — [19]) Rigault, Compt. rend. *50*, p. 782; Jahresber. 1860, S. 263. — [20]) Stenhouse, Jahresber. 1851, S. 436. — [21]) Redtenbacher, Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 176. — [22]) Béchamp, Jahresber. 1866, S. 668; 1868, S. 430. — [23]) Pelouze u. Gélis, Ann. Ch. Pharm. *47*, S. 242. — [24]) Klinger, Ebend. *106*, S. 18. — [25]) Freund, J. pr. Chem. [2] *3*, S. 224; Jahresber. 1871, S. 547. — [26]) Müller, Jahresber. 1852, S. 436; J. pr. Chem. *70*, S. 65. — [27]) Brendecke, N. Br. Arch. *70*, S. 26. — [28]) Sullivan, Jahresber. 1858, S. 230. — [29]) Wetherill, Jahresber. 1853, S. 441. — [30]) Braconnot, Ann. Ch. Pharm. *5*, S. 275. — [31]) A. Vogel, N. Rep. Pharm. *16*, S. 161; Jahresber. 1867, S. 944. — [32]) Scheerer, Ann. Ch. Pharm. *99*, S. 275. — [33]) Vogel, Jahresber. Berz. *7*, S. 209. — [34]) Lucius, Ann. Ch. Pharm. *103*, S. 105. — [35]) Ebelmen, Jahresber. 1851, S. 436. — [36]) Brown, Chem. Soc. J. [2] *10*, p. 578; Jahresber. 1872, S. 785. — [37]) Marsson, Arch. Pharm. [2] *62*, S. 1. — [38]) Grimm, Ann. Ch. Pharm.

Auch in thierischen Flüssigkeiten, in der Fleischflüssigkeit von Menschen und einigen Säugethieren [12]), im Schweiss [13]), im Harn der Menschen [15]) und der Kühe [40]), in der Galle [41]) findet sich Essigsäure neben anderen Homologen, häufig als ein Zersetzungsproduct verschiedenartiger organischer Substanzen durch Gährung oder Fäulniss. Bei der Gährung von weinsaurem [16]), äpfelsaurem [17]), citronsaurem [18]), schleimsaurem [19]) Kalk, von *Fucus nudosus* und *F. vesiculosus* [20]), von Glycerin [21]) mittelst Hefe, von Alkohol mittelst Kreide und Muskelfleisch [22]). Bei der Milchsäuregährung und besonders der darauf folgenden Buttersäuregährung, von Zucker [23]), diabetischem Harn [24]), Weizenkleie [25]); bei der Fäulniss von Hefe [26]), von Fibrin und Caseïn [27]) besonders bei Gegenwart von Kreide und Wasser, von Weizenmehl [28]) und anderen Proteïnstoffen. Essigsäure findet sich daher in manchen Fuselölen [29]), in der Lohbrühe [30]), im Torfwasser [31]), in manchen Mineralwässern [32]) [33]), im Guano [34]), im feuchten Holz [35]), im Sauerteig und vielen anderen durch Gährung oder Fäulniss entstandenen Zersetzungsproducten. Auch beim Keimen von Samen, besonders von Bohnen (Boussingault) tritt sie auf.

Sie entsteht ferner bei der Elektrolyse von Invertzucker neben Ameisensäure und Acetaldehyd [36]); bei der trocknen Destillation einer grossen Anzahl organischer Körper, besonders der sauerstoffreichen Kohlehydrate Holz, Zucker, Gummi, Torf, Braunkohle etc.; aber auch sauerstoffärmerer Körper, wie Bernstein [37]), Fichtenharz [38]), *Asa foetida* [39]), sowie der meisten stickstoffhaltigen thierischen Substanzen. Sie ist hier meistens verunreinigt durch brenzliche Oele, und ganz oder theilweise an Ammoniak, Anilin oder Pyridinbasen gebunden.

Die Essigsäure ist ferner das Product zahlloser Oxydationsprocesse. Aldehyd verbindet sich leicht mit dem gewöhnlichen Sauerstoff der Luft [43]); Acetylen geht in Berührung mit Kalilauge durch Luft in Essigsäure über [118]); reiner Alkohol wird von demselben nicht verändert, dagegen leicht wenn durch die Gegenwart von Platinmohr [42]) derselbe verdichtet oder ozonisirt wird. Verdünnter Alkohol kann sich in Berührung mit Essigfermenten oder mit Essig getränkten Holzspähnen durch den Luftsauerstoff zu Essigsäure oxydiren (s. Essig).

Leichter als durch freien Sauerstoff geht die Bildung der Essigsäure durch Ozon oder nascirenden Sauerstoff bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die verschiedensten organischen Substanzen von statten. Da sie selbst der weiteren Oxydation kräftig widersteht, so erscheint sie als letztes Oxydationsproduct aller die CH_3-Gruppe enthaltender Polycarbonide [44]). Es ist dies besonders der Fall bei der Oxydation mit Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure. So geben: Aethylalkohol [43]) und dessen Homologe vornehmlich die secundären und tertiären Alkohole [45]); das Aceton [46]) und andere die CH_3-Gruppe enthaltenden Ketone [47]) Isobuttersäure [48]) [7]), Valeriansäure [49]) [4]) und die höheren Glieder dieser Reihe, aber auch Crotonsäure [44]) und Homologe; Allylcyanür [52]), Senföl und Asafötidaöl [53]) die Eiweisskörper Fibrin, Caseïn, Albumin [50]), Kleber [51]), Leim [50]) etc. bei der Oxydation Essigsäure, dagegen nicht solche Verbindungen, denen wie Weinsäure, Aepfelsäure und vielen Kohlehydraten, Allylverbindungen [52]), Monocarboniden etc. die CH_3-Gruppe fehlt. Das Acetylen, welches nach Berthelot mit Chromsäure Essigsäure geben soll [118]), macht hier eine Ausnahme.

Auch unter den mit Salpetersäure erhaltenen Oxydationsproducten der höheren Fettsäuren, der Oelsäure [54]), der Choloïdinsäure [57]), der flüchtigen durch trockne Destillation des Rüböls entstandenen Producte [58]), des Terpentinöls [53]) und anderer ätherischer Oele ist vielfach Essigsäure und deren Homologe neben Oxalsäure, Bernsteinsäure etc. enthalten.

107, S. 255. — [39]) Hlasiwetz, Ebend. *71*, S. 23. — [40]) Bulinsky, Med. chem. Unters. aus Hoppe-Seyler's Laborat. *2*, S. 240. — [41]) Dogiel, Zeitschr. Chem. 1867, S. 509. — [42]) Gmelin, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 620. — [43]) Liebig, Ann. Ch. Pharm. *14*, S. 166. — [44]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *162*, S. 317. — [45]) Butlerow, Zeitschr. Chem. 1871, S. 481; Jahresber. 1871, S. 374. — [46]) Dumas u. Stas, Ann. Ch. Pharm. *35*, S. 160. — [47]) Popoff, Ann. Ch. Pharm. *162*, S. 151. — [48]) Erlenmeyer u. Grünzweig, Dt. chem. Ges. 1870, S. 897. — [49]) Pedler, Ann. Ch. Pharm. *147*, S. 243. — [50]) Guckelberger, Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 62. — [51]) Keller, Ann. Ch. Pharm. *72*, S. 24. — [52]) Kekulé u. Rinne, Dt. chem. Ges. 1873, S. 386. — [53]) Hlasiwetz, Ann. Ch. Pharm. *71*, S. 23. — [54]) Redtenbacher, Jahresber. 1849, S. 447. — [55]) Redtenbacher, Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 148. — [58]) Schneider, Ann. Ch. Pharm. *59*, S. 48. — [59]) Koch u. Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *119*, S. 173; Jahresber. 1861, S. 360. — [60]) Frankland u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *136*. S. 7. — [61]) Varrentrapp, Ann. Ch. Pharm. *35*, S. 196. — [62]) Gorup-Besanez u. Rosshirt, Ann. Ch. Pharm. *157*, S. 284; Jahresber. 1871, S. 856. — [63]) Chiozza, Ann. Ch.

Häufig bildet sich auch Essigsäure durch Einwirkung starker Alkalien. Ausser vielen Acetylverbindungen Acetylchlorür, -bromür, Acetamid, Acetonitril, Essigsäureester etc. wurde sie beim Kochen von Rohrzucker mit starker Kalilauge, sowie beim Schmelzen einer grossen Anzahl organischer Substanzen mit festem Kali- oder Natronhydrat oder Natronkalk erhalten. Da das Kalihydrat gleichzeitig oxydirend und Wasserstoff zuführend wirkt, so können auch solche Verbindungen, die keine CH_3-Gruppe enthalten, wie Glycerin [46]), Weinsäure, Citronensäure [42]), Bernsteinsäure [59]), Acrylsäure, Crotonsäure [44]), Angelicasäure, Aethyl- und Methylcrotonsäure [60]), Brenzterebinsäure [64]), Oelsäure [61]), Cholalsäure [62]), Zimmtsäure [63]) und andere doppelt gebundene Kohlenstoff enthaltende Verbindungen, Essigsäure geben. Dass sie auch bei der Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Aldehyd [46]) und Alkohol [42]) entsteht, bedarf kaum der Erwähnung. Durch einmonatliche Einwirkung von Wasser auf Holz bei 145° [65]), durch Erhitzen von Aceton mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure [67]) soll ebenfalls Essigsäure entstehen.

Pharm. *86*, S. 264. — [64]) Chautard, Jahresber. 1855, S. 652. — [65]) Sorby, Compt. rend. *50*, p. 990; Jahresber. 1860, S. 61. — [67]) Friedel, Compt. rend. *46*, p. 1165; Jahresber. 1858, S. 288. — [68]) Melsens, Ann. Ch. Pharm. *42*, S. 1111. — [69]) Wanklyn, Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 234. — [70]) Frankland u. Kolbe, Ebend. *65*, S. 298. — [71]) Ann. Ch. Pharm. *136*, S. 121; Jahresber. 1865, S. 298. — [72]) Hager, Commentar zur Pharmacopoea germanica 1873, S. 23. — [73]) N. Rep. Pharm. *22*, S. 28; Jahresber. 1873, S. 533. — [74]) N. Rep. Pharm. *22*, S. 32. — [75]) Melsens, Ann. Ch. Pharm. *52*, S. 274. — [76]) Stenhouse, Ebend. *96*, S. 36. — [77]) Persoz, Ann. ch. phys. [2] *63*, p. 339. — [78]) Oudemans, Das specif. Gew. d. Essigsäure u. ihrer Gemische mit Wasser. Bonn 1866; Jahresber. 1866, S. 300. — [79a]) Regnault, Jahresber. 1863, S. 74. — [79b]) Linnemann, Ann. Ch. Pharm. *160*, S. 216. — [80]) Rüdorff, Dt. chem. Ges. 1870, S. 390; Jahresber. 1870, S. 936. — [81]) Grimaux, Compt. rend. *76*, p. 486; Jahresber. 1873, S. 24. — [82]) Sebille Auger, J. chim. méd. *8*, p. 233; Gmelin, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 618. — [83]) Mollerat, Ann. chim. [1] *68*, p. 88. — [84]) Kopp, Pogg. Ann. *72*, S. 1, 223. — [85]) Delffs, N. Jahrb. Pharm. *1*, S. 1. — [86]) Mendelejeff, Compt. rend. *50*, p. 52; Jahresber. 1860, S. 7 Anm. — [87]) Mohr, Ann. Ch. Pharm. *31*, S. 284. — [88]) van Toorn, J. pr. Chem. *6*, S. 171. — [89]) Guthrie, Jahresber. 1869, S. 142. — [90]) Bineau, Ann. ch. phys. [3] *18*, p. 226. — [91]) Landolt, Ann. Ch. Pharm. Suppl. *6*, S. 129; Jahresber. 1868, S. 35. — [92]) Cahours, Compt. rend. *19*, p. 771; Ann. Ch. Pharm. *56*, S. 176. — [93]) Dumas, Ann. Ch. Pharm. *27*, S. 138; Bineau, Ann. Ch. Pharm. *60*, S. 158; Horstmann, Ann. Ch. Pharm. Suppl. *6*, S. 51. — [94]) St. Claire Deville, Jahresber. 1860, S. 33. — [95]) Jahresber. 1860, S. 34. — [96]) Jahresber. 1861, S. 2. — [97]) Thomson, Dt. chem. Ges. 1873, S. 710; Jahresber. 1873, S. 69. — [98]) Naumann, Ann. Ch. Pharm. *155*, S. 325. — [99]) Person, Jahresber. 1847—1848, S. 91. — [100]) Berthelot, Compt. rend. *77*, p. 24; Jahresber. 1873, S. 76. — [101]) Roscoe, Ann. Ch. Pharm. *125*, S. 319; Jahresber. 1862, S. 237. — [102]) Bussy u. Buignet, Jahresber. 1864, S. 69. — [103]) Boudet, J. Pharm, *1*, S. 169; Gmelin, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 627. — [104]) L. Liebermann, Dt. chem. Ges. 1877, S. 866. — [105]) Petit, Compt. rend. *75*, p. 881; Jahresber. 1872, S. 866. — [106]) Wislicenus, Dt. chem. Ges. 1870, S. 973. — [107]) Grimaux, Dt. chem. Ges. 1872, S. 1057. — [108]) Cahours, Compt. rend. *63*, p. 14; Jahresber. 1866, S. 42. — [109]) Berthelot, Ann. ch. phys. [3] *33*, p. 295; Ann Ch. Pharm. *81*, S. 108. — [110]) Chenevix, Ann. chim. *69*, p. 5; Gmelin, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 624. — [111]) Liebig u. Pelouze, Ann. Ch. Pharm. *90*, S. 296. — [112]) Millon u. Reiset, Ann. ch. phys. [3] *8*, p. 290. — [113]) Lapschin u. Tichanowitsch, N. Petersb. Acad. Bull. *4*, p. 81; Jahresber. 1861, S. 50. — [114]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 279. — [115]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *109*, S. 260. — [116]) P. u. A. Thénard, Compt. rend. *76*, p. 517, 1048; Jahresber. 1873, S. 118. — [117]) Compt. rend. *65*, p. 998; Zeitschr. Chem. 1868, S. 112; Jahresber. 1867, S. 381. — [118]) Berthelot, Compt. rend. *70*, p. 256; Ann. Ch. Pharm. Suppl. *8*, S. 44. — [119]) Gladstone, Jahresber. 1868, S. 119. — [120]) Kempf u. Kolbe, J. pr. Chem. [2] *4*, S. 46; Jahresber. 1871, S. 549. — [121]) Pelletier, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 626. — [122]) Chapmann u. Thorp, Ann. Ch. Pharm. *142*, S. 162; Jahresber. 1866, S. 280. — [123]) Matteucci, Ann. ch. phys. [2] *52*, p. 134. — [124]) Darracq, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 625. — [125]) Millon, Ebend. — [126]) Ann. Ch. Pharm. *17*, S. 258. — [127]) Berthelot, Bull. soc. chim [2] *8*, p. 390; Ann. Ch. Pharm. Suppl. *6*, S. 181; Jahresber. 1867, S. 334. — [128]) Lossen, Ann. Ch. Pharm. *148*, S. 174; Jahresber. 1868, S. 508. — [129]) Reinsch, J. pr. Chem. *28*, S. 395. — [130]) Saytzeff, J. pr. Chem. [2] *6*, S. 128; Jahresber. 1872, S. 279. — [131]) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] *7*, p. 33; Zeitschr. Chem. 1867, S. 213; Jahresber. 1867, S. 345. —

Von synthetischen Bildungsweisen haben eine besondere Wichtigkeit: die Reduction der Trichloressigsäure durch Wasserstoff im *statu nascendi* [68]), die Bildung beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine ätherische Lösung von Methylnatrium [69]) und beim Kochen von Methylcyanür mit Kalilauge [70]). Die von Harnitz-Harnitzky [71]) behauptete Synthese derselben durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methylhydrür ist von Berthelot widerlegt worden (s. Acetylchlorür).

Im Grossen wird die Essigsäure nur durch Oxydation des Alkohols, oder als Nebenproduct bei der trocknen Destillation des Holzes erhalten. In beiden Fällen erhält man dieselbe verdünnt, in letzterem auch sehr unrein.

Zur Darstellung von concentrirter Essigsäure (Eisessig) bedient man sich der Zersetzung eines trocknen essigsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure. Früher wandte man dazu hauptsächlich getrockneten Bleizucker an [Mitscherlich, Runzler, Anthon [42])], jetzt essigsaures Kali oder Natron. Das krystallisirte Salz wird in einer eisernen Schale zuerst in seinem Krystallwasser geschmolzen, und nachdem es trocken geworden, bei verstärkter Hitze aufs Neue geschmolzen, wobei, wenn nicht zu stark erhitzt wird, keine Essigsäure sich zersetzt oder verflüchtigt. Das wasserfreie Salz wird hierauf mit $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäurehydrat [entgegen den gewöhnlichen Angaben [72]) genügt nach Mohr [73]) und Buchner [74]) diese Menge zur vollständigen Zersetzung, ohne dass schweflige Säure auftritt] übergossen und destillirt. Statt des Schwefelsäurehydrats kann man auch Natrium oder Kaliumbisulfat verwenden. Nach Melsens [75]) kann man sich auch der Eigenschaft des sauren essigsauren Kalis, bei höherer Temperatur in Essigsäure und neutrales Acetat zersetzt zu werden, bedienen, um ein fast reines Essigsäurehydrat zu erhalten. Man stellt zuerst Kaliumbiacetat durch Auflösen von essigsaurem Kali in verdünnter Essigsäure dar, dampft ab und trocknet das Salz bei etwa 120^0, und erhitzt es in einer Retorte allmälig nicht über 300^0, wobei zwischen 200^0 bis 300^0 fast reines Essigsäurehydrat übergeht. Das zurückbleibende neutrale Acetat kann aufs Neue in Biacetat verwandelt werden, so dass auf diesem Wege eine beliebig grosse Menge verdünnter Essigsäure in nahezu reines Hydrat verwandelt werden kann. Einfacher verfährt man in der Weise, dass man das Gemenge von Kaliumacetat und verdünnter Essigsäure der Destillation unterwirft, und das zuerst übergehende Wasser resp. nicht gebundene Essigsäure getrennt auffängt, und erst wenn die Temperatur 200^0 erreicht hat die Vorlage wechselt. Für die Praxis ist jedoch diese Methode nicht von der Bedeutung geworden, welche man von ihr erwartet hat.

Auch durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sich aus einer verdünnten Essigsäure nach und nach reines Monohydrat erhalten [es ist nicht nöthig, wie es Lowitz [1]) that, der auf diese Weise zuerst reinen Eisessig darstellte, bei

---

[132]) Leblanc, Ann. ch. phys. [3] *10*, p. 212. — [133]) R. Hofmann, Ann. Ch. Pharm. *102*, p. 1. — [134]) Dumas, Ann. ch. phys. [2] *73*, p. 75; Ann. Ch. Pharm. *32*, S. 106. — [135]) Müller, Zeitschr. Chem. 1862, S. 102; 1864, S. 478; Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 156. — [136]) Maumené, Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 154; Jahresber. 1864, S. 315. — [137]) Bonnet, J. pr. Chem. *10*, S. 207. — [138]) Belohoubek, Wien. Acad. Ber. *66*, S. 188; Jahresber. 1872, S. 297. — [139]) Aeltere Angaben von Balard, Matteucci s. Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 625. — [140]) Perkin u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *105*, S. 51; *108*, S. 107. — [141]) Steiner, Dt. chem. Ges. 1874, S. 184; Jahresber. 1874, S. 559. — [142]) Hell u. Mühlhäuser, Dt. chem. Ges. 1877, S. 2102; 1878, S. 241 und nach noch nicht veröffentlichten Versuchen. — [143]) Gal, Jahresber. 1862, S. 239. — [144]) Ritter, Ann. Ch. Pharm. *95*, S. 208. — [145]) Béchamp, Compt. rend. *40*, p. 944. — [146]) Heintz, Ann. Ch. Pharm. *100*, S. 372. — [147]) Schlagdenhauffen, Ann. ch. phys. [3] *56*, p. 299. — [148]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *90*, S. 311; Ulrich, Ann. Ch. Pharm. *109*, S. 273. — [149]) Gustavson, Zeitschr. Chem. 1870, S. 521; Jahresber. 1870, S. 397. — [150]) Kempf, J. pr. Chem. [2] *1*, S. 402; Jahresber. 1870, S. 396. — [151]) Lössner, J. pr. Chem. [2] *13*, S. 418; Jahresber. 1876, S. 304. — [152]) Etard, Dt. chem. Ges. 1877, S. 236. — [153]) Melsens, Ann. Ch. Pharm. *52*, S. 275. — [154]) Baumstark, Ebend. *140*, S. 75; Jahresber. 1866, S. 284. — [155]) Gal u. Etard, Compt. rend. *82*, p. 457; Jahresber. 1876, S. 514. — [155a]) Bauer, Wien. Acad. Ber. *35*, S. 148; Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 303. — [156]) Persoz, Ann. Ch. Pharm. *33*, S. 181. — [157]) Berthelot, Jahresber. 1858, S. 220. — [158]) Roussin, Compt. rend. *47*, p. 875; Chem. Centr. 1859, S. 32. — [159]) Limpricht, Ann. Ch. Pharm. *97*, S. 368. — [160]) Dumas, Ann. ch. phys. [2] *73*, p. 92; J. pr. Chem. *21*, S. 260. — [161]) Liebig, Pogg. Ann. *24*, S. 285; Ann. Ch. Pharm. *1*, S. 223. Aeltere Angaben s. Gmel. Handb. d. organ. Chem. *1*, S. 782. — [162]) J. pr. Chem. *10*, S. 207. — [163]) Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 303.

der Rectification Holzkohlenpulver zuzusetzen], indem am Anfang der Destillation vorzugsweise Wasser, und dann eine immer stärker werdende Essigsäure übergeht, bis der Rückstand fast aus reinem Hydrat besteht. Es empfiehlt sich überhaupt, die nach der einen oder anderen Methode erhaltene Essigsäure nochmals zu rectificiren und nur das zwischen 116° bis 117° Uebergehende gesondert aufzufangen.

Hat die Essigsäure schon eine ziemliche Concentration erreicht, so lässt sich auch durch Krystallisiren und Abtropfenlassen des nicht fest gewordenen reine absolute Säure erhalten.

Das Essigsäurehydrat ist eine farblose Flüssigkeit, von stark saurem, an schweflige Säure erinnerndem Geruch und stark saurem Geschmack und Reaction. Bei niederen Temperaturen erstarrt sie in grossen farblosen glänzenden blättrigen Krystallen (Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*), welche ein specif. Gewicht von 1,10 bei 8° haben [77]) und erst bei 17°, 16,7° [80]), 16,45° [78]) 16° (Lowitz) wieder schmelzen. Im verschlossenen Gefässe bleibt die Säure oft weit unter 16°, selbst bei 0° und darunter [79]) noch flüssig, erstarrt dann aber beim Oeffnen oder Schütteln des Gefässes, besonders beim Hineinwerfen eines Stückchens fester Säure [79a]) [80]) sofort, wobei die Temperatur auf den Erstarrungspunkt der flüssigen Säure steigt. Nach Rüdorff [80]) fällt Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt zusammen, nach Grimaux [81]) liegt ersterer $\frac{1}{2}$° niedriger als letzterer. Für das reine Hydrat liegt derselbe bei 16,7°, ein geringer Gehalt an Wasser erniedrigt denselben, wie folgende Tabellen zeigen; nach Rüdorff [80]):

Procentgehalt an Wasser	Erstarrungspunkt	Procentgehalt an Wasser	Erstarrungspunkt	Procentgehalt an Wasser	Erstarrungspunkt
0,50	15,65°	3,85	10,5°	9,09	4,3°
0,99	14,8	4,76	9,4	10,77	2,7
1,48	14,0	5,66	8,2	13,04	—0,2
1,96	13,25	6,54	7,1	15,32	—2,6
2,91	11,95	7,41	6,25	17,35	—5,1

für wasserreichere Gemische nach Grimaux [81]):

7,31	+ 5,4°	38,14	—24,0°	69,23	—10,7°
13,25	— 1,4	44,50	—22,3	76,23	— 8,2
23,52	—11,7	49,38	—19,8	79,22	— 7,2
31,18	—19,0	56,54	—16,4	81,89	— 6,3
33,56	—20,5	61,68	—14,5	83,79	— 5,4

Die grösste Erniedrigung der Erstarrungstemperatur entspricht einem Gehalt von 37 bis 38 Proc. Wasser $= C_2H_4O_2 + 2\,H_2O$.

Das specif. Berechnungsvermögen [119]) ist $\frac{n-1}{d} = 0{,}353$, das molekulare $= 21{,}2$.

Das specifische Gewicht des flüssigen Essigsäurehydrats ist nach Mohr [87]) bei 12,5° = 1,063, bei 15° = 1,060, bei 20° = 1,0555, bei 25° = 1,0498, bei 26,2° = 1,048; nach Kopp [84]) 1,08005 bei 0°, 1,0635 bei 10° [85]), 1,0607 bei 15° bezogen auf Wasser von 4° [86]), 1,063 bei 15° [83]), 1,062 bei 16° [82]), 1,0570 bei 15° [88]), 1,0553 bei 15° und 1,0273 bei 40° [78]). Seine Ausdehnung [84]) ist zwischen 17° und 109°:

$$V = 1 + 0{,}0105703\,t + 0{,}000000183323\,t^2 + 0{,}00000000096435\,t^3.$$

Die specif. Wärme beträgt zwischen 45° und 24° = 0,509.

Der specif. Widerstand gegen den Durchgang der Wärme durch Leitung ist 8,38 [der specif. Widerstand des Wassers = 1] [89]); sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Tension ihres Dampfes beträgt bei 15° = 7,7 mm, bei 22° = 14,5 mm, bei 32° = 23 mm [90]).

Der Siedepunkt liegt nach älteren Angaben bei 119° [82]), 117,3° (unter 760 mm Bar.) [84]), 116° (unter 754 mm) [85]), nach neueren Angaben bei 117,8° (unter 760 mm) [80]), 117° bis 117,6° (unter 763 mm) [78]), 118,1° corr. [79b]). Nach Landolt [91]) liegt der Siedepunkt der Essigsäure

bei 132° unter 1160 mm bei 109° unter 560 mm bei 48° unter 60 mm
„ 126° „ 960 „ „ 96° „ 360 „ „ 31° „ 30 „
„ 119° „ 760 „ „ 73° „ 160 „

Einer Abweichung von 1 mm vom normalen Barometerstand entspricht eine Siedepunktsdifferenz von 0,044°.

Der Dampf ist farblos, seine latente Wärme ist für die Gewichtseinheit 101,9, für das Molekulargewicht 764,0 [99]). Die Dampfdichte ist zwischen 250° bis 350° constant = 2,08 [ber. 2,076, bei niedrigeren Temperaturen dagegen weit höher, nach Cahours[92]) ist es bei 125° = 3,20, 140° = 2,90, 160° = 2,48, 190° = 2,30, 219° = 2,17, 230° = 2,09. Vgl. auch Dumas, Bineau, Horstmann[93])]. Bei Temperaturen unter dem Siedepunkte wird es noch höher, nach Playfair und Wanklyn[96]) im Wasserstoffgas ist die Dampfdichte bei 62,5° = 3,950, bei 212,5° = 2,06. Eine Verminderung des Druckes bei constanter Temperatur verringert die relative Dichtigkeit, während ein Wachsen des Druckes bei gleichbleibender Temperatur eine Zunahme der relativen Dichte mit sich bringt[98]).

Das Essigsäurehydrat ist sehr hygroskopisch. Sie entzieht daher manchen wässerigen Salzlösungen Wasser und scheidet die Salze ab; so fällt sie phosphorsaure und schwefelsaure Magnesia, die Sulfate von Zink, Eisen, Kobalt, Nickel etc.[77]) aus ihrer wässerigen Lösung; dem krystallisirten Natriumsulfat entzieht sie das Krystallwasser, umgekehrt scheidet sich aus der Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat in verdünnter Essigsäure beim Erkalten krystallisirtes Glaubersalz aus[82]). Beim Mischen mit Wasser tritt zuerst Contraction und Temperaturerniedrigung ein[94]), nach Favre und Quaillard[95]) entspricht die Wärmewirkung bei Zusatz von 0,5 Mol. H_2O = — 135, von 1 Mol. H_2O = — 25,2, von 1,5 Mol. H_2O = — 3,6 Cal. Bei weiterem Zusatz von Wasser findet Ausdehnung und Temperaturerhöhung statt. 1 Mol. Essigsäurehydrat entwickelt[98]) beim Lösen in 100 Mol. Wasser + 150 Cal., nach Berthelot[100]) ist die Lösungswärme von flüssigem Essigsäurehydrat + 400 Cal. Das Maximum der Contraction ist am grössten bei 77 Proc. Essigsäurehydrat[102]), was der Verbindung $C_2H_4O_2 . H_2O$ entspräche, nach van Toorn[88]), Roscoe[101]), Oudemans[78]) zeigt eine Säure zwischen 75 bis 80 Proc. dasselbe specif. Gewicht; ausserdem ist das Maximum abhängig von der Temperatur[78]) und steht in keinem Zusammenhange mit festen Aequivalentverhältnissen.

Das specif. Gewicht der Essigsäure nimmt daher bei Zusatz von Wasser zuerst zu, bis sie etwa 25 Proc. Wasser enthält, bei weiterem Zusatz nimmt es dann ab, so dass eine Säure von 53 Proc.[87]), 48 Proc.[83]), 46 Proc.[78]), 44 Proc.[88]) dasselbe specif. Gewicht wie reines Säurehydrat besitzt. Daher giebt das specif. Gewicht kein Mittel zur Feststellung der Stärke der Essigsäure.

Nach Mollerat[83]) (bei nicht bestimmter Temperatur):

Säure-proc.	Spec. Gewicht	Säure-proc.	Spec. Gewicht	Säure-proc.	Spec. Gewicht	Säure-proc.	Spec. Gewicht
100,0	1,0630	83,0	1,0772	66,6	1,0742	50,3	1,0637
91,6	1,0742	77,1	1,0791	62,3	1,0728	48,2	1,0630
—	—	71,8	1,0763	53,0	1,0658	—	—

Nach van Toorn[88]) bei 15°:

100,0	1,0570	78,8	1,0766	52,9	1,0649	23,5	1,0342
94,1	1,0681	76,5	1,0764	47,0	1,0601	17,6	1,0261
88,2	1,0741	70,6	1,0749	41,2	1,0546	11,7	1,0177
82,3	1,0765	64,7	1,0723	35,3	1,0485	5,9	1,0089
81,2	1,0766	58,8	1,0691	29,4	1,0419	1,2	1,0020

Roscoe[101]) findet in Uebereinstimmung mit van Toorn, dass eine Säure von 76 bis zu 80 Proc. Hydrat das gleiche specif. Gewicht besitzt:

Säureprocente	76,5	77,5	79	80	98,5	100
Specif. Gew. bei 15,5 .	1,0752	1,0754	1,0754	1,0754	1,0597	1,0564

Mohr[87]) hat das specif. Gewicht der Essigsäure bei 12,5 von 10 zu 10 Proc. bestimmt und darnach folgende Tabelle berechnet:

Säure-proc.	Specif. Gew.	Säure-proc.	Specif. Gew.	Säure-proc.	Specif. Gew.	Säure-proc.	Specif. Gew.	Säure-proc.	Specif. Gew.
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	1,023
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	1,020
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	1,013
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	1,012
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	1,010
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	1,008
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	1,007
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	1,005
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	1.004
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	1,002
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

Nach Oudemans[78]) hat Mohr nicht ganz reines, sondern etwa 5 Proc. Wasser haltendes Essigsäurehydrat angewendet. Er hat daher folgende Tabelle entworfen (s. S. 93).

Das Essigsäurehydrat mischt sich mit Alkohol, Aether und vielen ätherischen Oelen in allen Verhältnissen, dagegen nicht mit Schwefelkohlenstoff. Mit ersterem findet wie mit Wasser Contraction und Temperaturerniedrigung statt[94]). Es ist selbst Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Körper, wie Anthracen und ähnliche Kohlenwasserstoffe, Campher, viele Harze, Fibrin, Schiessbaumwolle, Xyloïdin und besonders viele Nitroverbindungen, Nitronaphtalin etc.; in der Wärme löst es auch etwas Phosphor[103]) und beträchtliche Mengen Schwefel[104]) auf; es wirkt stark ätzend und bewirkt auf zarten Hautstellen Blasen und schmerzhafte langsam heilende Wunden. Die Essigsäure wirkt gährungswidrig, ein kleiner Zusatz soll die Gährung merkbarer verlangsamen als die Mineralsäuren[105]). Auf ein- und mehratomige Alkohole oder denselben nahe stehende Verbindungen, Glycerin, Erythrit, Mannit, Zucker etc. wirkt die Essigsäure esterificirend. Acetal mit Essigsäurehydrat auf 150° erhitzt, giebt Essigäther, Aldehyd und Wasser. Mit Aethylenoxyd vereinigt es sich direct zu Aethylenmonoacetin, mit Acetonitril entsteht Diacetamid, mit Aethylcarbimid giebt es Aethylacetamid und Kohlensäure. Mit Buttersäure verbindet es sich zu Butteressigsäure (s. d. Art.), und in derselben Weise scheint es sich auch mit sich selbst zu verbinden zu einer Diessigsäure, wie dies aus den Dampfdichtebestimmungen (s. oben), sowie aus der Bildung der sauren Alkaliacetate hervorgeht[107]). Auch mit Wasser und Alkohol verbindet es sich molekular zu dem hypothetischen Trihydrat resp. dem sauren Aethylester desselben[106]) [107]).

Die Essigsäure absorbirt ferner Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff unter beträchtlicher Erwärmung. Bei 11° gesättigt, enthält sie 40,8 Proc. HBr oder 21,4 Proc. HCl; durch Einleiten eines trocknen Luftstromes können etwa $^2/_3$ davon wieder ausgetrieben werden[142]). Wird die bromwasserstoffhaltige Essigsäure mit Brom zusammengebracht, oder wird in die Mischung von Brom und Essigsäure etwas Bromwasserstoff eingeleitet, oder wird sie mit Schwefelkohlenstoff, oder mit solchen Körpern, welche Bromwasserstoff entwickeln können, wie Schwefel, Phosphor etc. versetzt, so findet die Ausscheidung von rothen nadelförmigen bei 39° schmelzenden Krystallen statt, welche nach längerer Zeit über Kalk gestanden die Zusammensetzung $(C_2H_4O_2 . Br_2)_4 + HBr$ besitzen[142]). Es bilden sich hier wahrscheinlich zuerst andere Additionsproducte. Steiner[141]) erhielt eine Verbindung $(C_2H_4O_2)_2Br_2 . HBr$, dieselbe ist jedoch sehr unbeständig und geht schon nach kurzem Verweilen im Kalkexsiccator in obige Verbindung über. Wird statt Bromwasserstoff Chlorwasserstoff eingeleitet, so entsteht

eine gleich aussehende, nur leichter schmelzbare und zersetzbare Verbindung $(C_2H_4O_2 . Br_2)_4 . HCl$ [142]).

Säureproc.	Specif. Gewicht			Säureproc.	Specif. Gewicht			Säureproc.	Specif. Gewicht		
	bei 0°	bei 15°	bei 40°		bei 0°	bei 15°	bei 40°		bei 0°	bei 15°	bei 40°
1	1,0016	1,0007	0,9936	34	1,0547	1,0459	1,0291	67	1,0856	1,0721	1,0488
2	1,0033	1,0022	0,9948	35	1,0560	1,0470	1,0300	68	1,0861	1,0725	1,0491
3	1,0051	1,0037	0,9960	36	1,0573	1,0481	1,0308	69	1,0866	1,0729	1,0493
4	1,0069	1,0052	0,9972	37	1,0585	1,0492	1,0316	70	1,0871	1,0733	1,0495
5	1,0088	1,0067	0,9984	38	1,0598	1,0502	1,0324	71	1,0875	1,0737	1,0497
6	1,0106	1,0083	0,9996	39	1,0610	1,0513	1,0332	72	1,0879	1,0740	1,0498
7	1,0124	1,0098	1,0008	40	1,0622	1,0523	1,0340	73	1,0883	1,0742	1,0499
8	1,0142	1,0113	1,0020	41	1,0634	1,0533	1,0348	74	1,0886	1,0744	1,0500
9	1,0159	1,0127	1,0032	42	1,0646	1,0543	1,0355	75	1,0888	1,0746	1,0501
10	1,0176	1,0142	1,0044	43	1,0657	1,0552	1,0363	76	1,0891	1,0747	1,0501
11	1,0194	1,0157	1,0056	44	1,0668	1,0562	1,0370	77	1,0893	1,0748	1,0501
12	1,0211	1,0171	1,0067	45	1,0679	1,0571	1,0377	78	1,0894	1,0748	1,0500
13	1,0228	1,0185	1,0079	46	1,0690	1,0580	1,0384	79	1,0896	1,0748	1,0499
14	1,0245	1,0200	1,0090	47	1,0700	1,0589	1,0391	80	1,0897	1,0748	1,0497
15	1,0262	1,0214	1,0101	48	1,0710	1,0598	1,0397	81	1,0897	1,0747	1,0495
16	1,0279	1,0228	1,0112	49	1,0720	1,0607	1,0404	82	1,0897	1,0746	1,0492
17	1,0295	1,0242	1,0123	50	1,0730	1,0615	1,0410	83	1,0896	1,0744	1,0489
18	1,0311	1,0256	1,0134	51	1,0740	1,0623	1,0416	84	1,0894	1,0742	1,0485
19	1,0327	1,0270	1,0144	52	1,0749	1,0631	1,0423	85	1,0892	1,0739	1,0481
20	1,0343	1,0284	1,0155	53	1,0758	1,0638	1,0429	86	1,0889	1,0736	1,0475
21	1,0359	1,0298	1,0166	54	1,0767	1,0646	1,0434	87	1,0885	1,0731	1,0469
22	1,0374	1,0311	1,0176	55	1,0775	1,0653	1,0440	88	1,0881	1,0726	1,0462
23	1,0390	1,0324	1,0187	56	1,0783	1,0660	1,0445	89	1,0876	1,0720	1,0455
24	1,0405	1,0337	1,0197	57	1,0791	1,0666	1,0450	90	1,0871	1,0713	1,0447
25	1,0420	1,0350	1,0207	58	1,0798	1,0673	1,0455	91	—	1,0705	1,0438
26	1,0435	1,0363	1,0217	59	1,0806	1,0679	1,0460	92	—	1,0696	1,0428
27	1,0450	1,0375	1,0227	60	1,0813	1,0685	1,0464	93	—	1,0686	1,0416
28	1,0465	1,0388	1,0236	61	1,0820	1,0691	1,0468	94	—	1,0674	1,0403
29	1,0479	1,0400	1,0246	62	1,0826	1,0697	1,0472	95	—	1,0660	1,0388
30	1,0493	1,0412	1,0255	63	1,0832	1,0702	1,0475	96	—	1,0644	1,0370
31	1,0507	1,0424	1,0264	64	1,0838	1,0707	1,0479	97	—	1,0625	1,0350
32	1,0520	1,0436	1,0274	65	1,0845	1,0712	1,0482	98	—	1,0604	1,0327
33	1,0534	1,0447	1,0283	66	1,0851	1,0717	1,0485	99	—	1,0580	1,0301

Zersetzungen der Essigsäure.

1) Durch Wärme. Die Essigsäure gehört zu den der Einwirkung der Hitze am besten widerstehenden organischen Verbindungen. Ihr Dampf kann ohne Zersetzung bis auf 350° erhitzt werden [108]), sogar durch eine rothglühende mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre hindurch geleitet, bleibt der grösste Theil derselben unzersetzt. Daneben treten Kohlensäure, Phenol, Aceton, Benzol und Naphtalin sowie eine gelblichweisse und eine bräunlichrothe, nach Moschus riechende Substanz auf [109]). Durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porzellanrohr geleitet, wird er in Kohlenwasserstoff, Wasser und Kohlensäure zerlegt [110]), bei schwächerem Glühen wird ausserdem noch Aceton gebildet [111]). Ueber erhitzten Platinschwamm geleitet, bilden sich verschiedene brennbare Gasgemenge [112]). An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit matter blauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser.

2) Durch Elektrolyse. Reines Essigsäurehydrat leitet den elektrischen Strom kaum; auch eine wässerige Lösung ist ein schlechter Leiter für dieselbe. Ein von 900 Elementen erzeugter galvanischer Strom ruft in Eisessig am positiven Pol eine starke Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, am negativen Pol eine schwächere Gasentwickelung und die Ausscheidung einer amorphen verästelten Kohlenmasse hervor [113]). Bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von essigsaurem Alkali wird am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Kohlensäure und Aethan neben wenig Methyläther und essigsaurem Methyl entwickelt [114]).

Nach Kempf und Kolbe [120]) entsteht noch Ameisensäure- und Kohlensäuremethylester und etwas Aethylen.

Nach Bourgoïn [117]) findet die elektrolytische Zersetzung der essigsauren Salze immer zunächst in der Weise statt, dass sich an der negativen Elektrode Metall resp. Wasserstoff und Basishydrat, an dem positiven Pol das saure Radical resp. Sauerstoff und Säurehydrat abscheidet. Die complicirtere Zersetzung rühre nur von der secundären Wirkung des nascirenden Sauerstoffs her.

Bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten Essigsäure soll sich Glycolsäure bilden [115]). Durch elektrische Ausströmung wird sie in Kohlensäure, Sumpfgas und eine braune, in Kali lösliche Flüssigkeit zersetzt [116]).

3) Durch Oxydation. Die Essigsäure widersteht den meisten Oxydationsmitteln. Verdünnte wie concentrirte Lösungen von Chromsäure sind ohne Einwirkung auf dieselbe [122]). Man benutzt daher eine Lösung von Chromsäure in Essigsäure als ein besonders wirksames Oxydationsgemisch für in Wasser unlösliche Substanzen (Anthracenbestimmung). Auch Braunstein und Schwefelsäure [123]), Salpetersäure [124]), Silber- und Quecksilberoxyd sind ohne Einwirkung auf dieselbe. Goldoxyd wird langsam ohne Kohlensäureentwickelung reducirt [121]). Jodsäure und Ueberjodsäure zersetzen sie nach Millon [125]) nicht, nach Benkieser [126]) in Kohlensäure, Wasser und Jod. Beim Kochen mit basischem überjodsauren Natron bildet sich jodsaures und ameisensaures Salz; durch übermangansaures Kali wird sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt [127]); bei Gegenwart von freiem Alkali bildet sich oxalsaures Salz [127]) [128]).

Stickoxyd und salpetrige Säure werden von Essigsäure absorbirt und bilden damit eine blaue Flüssigkeit, welche zuweilen in der Kälte zu blauen Krystallblättern erstarrt und beim Erhitzen dunkelbraune Dämpfe entwickelt [129]).

4) Durch Reduction. Die gewöhnlichen reducirenden Mittel Natriumamalgam, Zink und Salzsäure etc., auch Palladiumwasserstoff [130]) sind ohne Einwirkung. Mit einem grossen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff über 250° erhitzt, entsteht Aethan [131]).

5) Von Chlor wird Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur und zerstreutem Tageslicht langsam, rascher beim Erhitzen oder im Sonnenlicht [132]) [133]) [134]) besonders bei Gegenwart von etwas Jod [135]) [136]) unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen. Nach Bonnet [137]) soll bei der Destillation mit Chlorkalk Chloroform entstehen, was von Belohoubek [138]) nicht bestätigt worden ist.

6) Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar auf Essigsäure ein [139]), im Wasserbad längere Zeit erhitzt, bildet sich zuerst ein Additionsproduct von Brom und Bromwasserstoffsäure, später ein Substitutionsproduct derselben [142]); auf 120° und darüber erhitzt, entsteht hauptsächlich Mono- und Dibromessigsäure [140]). Eigenthümlich ist die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Essigsäure und Brom. Eine verhältnissmässig kleine Quantität desselben genügt, um eine merkbare Erwärmung und darauf folgende Ausscheidung von rothen nadelförmigen Krystallen von Essigsäuredibromid ($C_2H_4O_2 . Br_2$), nach genaueren Bestimmungen ($C_2H_4O_2 . Br_2)_4 + HBr$ zu veranlassen (s. oben).

7) Jod und Chlorjod wirkt nicht substituirend ein, bei höherer Temperatur findet Verkohlung statt [143]). Nach H. Müller [135]) soll jedoch bei der Darstellung von Chloressigsäure mittelst Einleiten von Chlor in jodhaltige Essigsäure stets etwas Jodessigsäure sich bilden.

8) Schwefelchlorür wirkt auf essigsaures Salz hauptsächlich unter Bildung von Essigsäureanhydrid, schwefliger Säure, Schwefel- und Chlormetall, unter Umständen auch von einer schweren mit Wasserdämpfen flüchtigen Flüssigkeit ein [146]), bei stärkerem Erhitzen entsteht neben Kohlenoxyd, Aceton und freiem Schwefel eine gelbe erstickend riechende Flüssigkeit [147]).

9) Phosphorpentachlorid bildet Acetylchlorid [144]). Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür wirken nach Ritter [144]) nicht auf Eisessig ein, nach Béchamp [145]) aber unter Bildung von Acetylchlorid. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron entsteht Essigsäureanhydrid [144]).

10) Phosphorpentabromid wirkt ähnlich; es entsteht Acetylbromid, bei Ueberschuss von Essigsäure auch Essigsäureanhydrid [144]).

11) Phosphorjodür oder Jod und Phosphor wirken ebenfalls ein; es entsteht Jodwasserstoff und wahrscheinlich Acetyljodür. Jod und Phosphorchlorür geben Acetylchlorid und Phosphorjodür [144]).

12) Phosphortri- und -pentasulfid geben Thiacetsäure und phosphorige resp. Phosphorsäure [148]).

13) Borchlorid giebt neben Acetylchlorid und Salzsäure eine krystallisirte Verbindung (Boressigsäureanhydrid?) [149]).

14) Chlorkohlenoxyd giebt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr Acetylchlorid, Kohlensäure und Wasser [150]).

15) Antimonpentachlorid giebt Monochloressigsäure, Antimontrichlorid und Salzsäure [151]).

16) Chromoxychlorid mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, giebt neben Chromchlorid und freiem Chlor ein krystallisirtes Salz $Cr_2O_7[(Cr_2 . C_2H_3O_2)_5]_2 + 8H_2O$. Die Bildung von Acetylchlorid war nicht nachzuweisen [152]).

17) Schwefelsäurehydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf dieselbe, auch beim Erhitzen wird nur wenig davon unter Schwärzung und Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure angegriffen. Rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid geben Sulfoessigsäure [153]); Chlorschwefelsäure $SO_2Cl(OH)$ giebt beim Erhitzen auf 140° Sulfoessigsäure [154]).

18) Phosphorsäureanhydrid giebt bei der Destillation mit Essigsäure geringe Mengen von Essigsäureanhydrid [155]). Andere wasserentziehende Körper wie Chlorzink [155a]) wirken selbst bei längerem Erhitzen auf 160° nicht zersetzend auf Essigsäure ein.

19) Durch Alkalien. Neutrale essigsaure Alkalien oder Erdalkalien geben beim Erhitzen Aceton und kohlensaures Salz [161]). Mit ameisensaurem Alkali gemengt bildet sich Aldehyd [159]). Mit überschüssigem Alkalihydrat erhitzt, bildet sich Sumpfgas und kohlensaures Salz [156]) [160]). Bei der trocknen Destillation von gleichen Theilen essigsaurem Natron mit Natronkalk sollen nach Berthelot [157]) Aethylen und homologe Kohlenwasserstoffe entstehen. Beim Verpuffen eines innigen Gemenges von Kaliumacetat, Salpeter und Aetzkali oder von essigsaurem, salpetrigsaurem und kohlensaurem Kali und Kohle entsteht Cyankalium [158]).

20) Beim Erhitzen von essigsaurem Kalk mit Cyanquecksilber entsteht nach Bonnet Cyanoform [162]), nach den genaueren Versuchen von Nachbaur [163]) Aceton, Acetonitril und eine Base $C_6H_{18}N_2(CN)_2$.

I. Substitutionsproducte der Essigsäure.

1. Bromessigsäuren.

Monobromessigsäure $C_2H_3BrO_2 = CH_2Br . COOH$. Nachdem R. Hofmann[1]) vergeblich versucht hatte, dieselbe durch Einwirkung von Brom auf Essigsäure in directem Sonnenlicht darzustellen, wurde sie 1858 von Perkin und Duppa[2]) beim Erhitzen von Brom und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120° bis 150° entdeckt. Sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäureanhydrid[3]); oder auf entwässertes Glycerin [neben Bromwasserstoff, Acroleïn und Dibromhydrin[4])], von Bromwasserstoff[5]) oder Phosphorpentabromid[7]) auf Glycolsäure [Fahlberg[6]) hält es für möglich, dass im ersteren Fall eine Verunreinigung der Glycolsäure durch Monochloressigsäure das Auftreten der Monobromessigsäure bedingt], von Wasser auf Monobromacetylbromür, sowie wenn eine Lösung von Monobromacetylen in Weingeist der Luft ausgesetzt wird, und daher auch wenn Monobromäthylenbromid mit Barythydrat und Weingeist auf 150° erhitzt und

---

Bromessigsäuren: [1]) Hofmann, Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 19. — [2]) Perkin u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *105*, S. 51; *108*, S. 106. — [3]) Gal, Jahresber. 1862, S. 239. — [4]) Barth, Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 341; Jahresber. 1862, S. 451. — [5]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *130*, S. 11; Jahresber. 1864, S. 360. — [6]) Fahlberg, J. pr. Chem. [2] *7*, S. 329; Jahresber. 1873, S. 539. — [7]) Henry, Ann. Ch. Pharm. *156*, S. 176. — [8]) Glöckner, Ann. Ch. Pharm. Suppl. *7*, S. 107; Jahresber. 1869, S. 516. — [9]) Franchimont, Dt. chem. Ges. 1874, S. 216. — [10]) Baeyer, Zeitschr. Chem. 1864, S. 712; Jahresber. 1864, S. 397. — [11]) Sell u. Lippmann, J. pr. Chem. *99*, S. 431; Jahresber. 1866, S. 502. — [12]) Naumann, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 257; Jahresber. 1864, S. 320. — [13]) Crum-Brown, Dt. chem. Ges. 1873, S. 1384. — [14]) Crum-Brown u. Letts, Dt. chem. Ges. 1874, S. 695. — [15]) Reinecke, Zeitschr. Chem. 1865, S. 117; Jahresber. 1865, S. 343. — [16]) Perkin u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 115. — [17]) Schäffer, Dt. chem. Ges. 1871, S. 366; Jahresber. 1871, S. 550. — [18]) Remi, Dt. chem. Ges. 1875, S. 695 Corresp. — [19]) Gal, Compt. rend. *56*, p. 1257; Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 55. — [20]) Gal, Compt. rend. *77*, p. 786; Jahresber. 1873, S. 537. — [21]) Petrieff, Dt. chem. Ges. 1875, S. 730. — [22]) Hlasiwetz u. Habermann, Ann. Ch. Pharm. *159*, S. 304; Jahresber. 1871, S. 838. — [23]) Haarmann, Dt. chem. Ges. 1870, S. 758; Jahresber. 1870, S. 601. — [24]) Carius, Dt. chem. Ges. 1870, S. 336; Jahresber. 1870, S. 640. — [25]) Perkin, Zeitschr. Chem. 1861, S. 166. — [26]) Debus, Ann. Ch. Pharm. *126*, S. 153; Jahresber. 1866, S. 375. — [27]) Perkin u. Duppa, Chem. Soc. J. 1877. *2*, p. 90.

nachher mit Luft in Berührung gebracht wird [8]). Auch bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Albumin und Legumin, sowie auf Gluconsäure [22]) tritt neben Kohlensäure, Bromoform und Oxalsäure Monobromessigsäure, manchmal Dibromessigsäure auf. Ihr Aethylester bildet sich auch bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Rhodanessigester (s. S. 113). Zu ihrer Darstellung schliesst man ein Gemenge gleicher Moleküle Brom und Essigsäure [2]) oder besser von 4 Thln. Brom und 3 Thln. Essigsäure [9]) in Glasröhren ein, und erhitzt zunächst einige Stunden bei 120° und dann allmälig bis auf 150° bis 160°. Erhitzt man zu rasch, so findet häufig in Folge der plötzlich eintretenden Reaction ein Zerspringen der Röhren statt. Den Röhreninhalt unterwirft man, nachdem durch Einleiten von Luft der grösste Theil der Bromwasserstoffsäure entfernt worden ist, einer langsamen Destillation, wobei zwischen 200° und 210° fast reine Monobromessigsäure übergeht [9]). Dieses Verfahren erscheint einfacher und auch zweckmässiger, als das von Perkin und Duppa [2]) empfohlene, welche den krystallinisch erstarrenden Rückstand von Mono- und Dibromessigsäure in Wasser lösen, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Blei erwärmen, und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von monobromessigsaurem Blei von dem in der Mutterlauge befindlichen beträchtlich löslicheren dibromessigsauren Blei trennen, nach dem Waschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzen, und das Filtrat durch Abdampfen concentriren. Die Monobromessigsäure bildet farblose stark glänzende blätterige Krystalle, welche unter 100° schmelzen, und bei 208° unter geringer Bromwasserstoffentwickelung sieden.

Sie ist sehr hygroskopisch und zerfliesst rasch an der Luft, bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird sie in Glycolsäure und Bromwasserstoff zersetzt [4]), auf die Haut gebracht wirkt sie sehr heftig unter Bildung von Brandblasen und tief einfressenden und langsam vernarbenden Wunden. Auf hohe Temperatur erhitzt, spaltet sie sich in Dibromessigsäure, Kohlenoxyd und wahrscheinlich auch Sumpfgas [2]). Metallisches Zink zerlegt sie in Bromzink [2]) und essigsaures Zink. Quecksilberäthyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 150° unter Bildung von Essigäther und Bromquecksilberäthyl [11]). Mit Methylsulfid [13]) vereinigt sie sich zu einer weissen krystallinischen Verbindung $C_2H_3BrO_2 . (CH_3)_2S$, nach Crum-Brown und Letts [14]) bromwasserstoffsaures Methythetin $(CH_3)_2S . Br . CH_2—COOH$, welches mit Platinchlorid, Goldchlorid Verbindungen giebt, und woraus durch Silberoxyd das freie Methylthetin $(CH_3)_2S.OH.CH_2—COOH + H_2O$ krystallisirt erhalten werden kann.

Mit Aethylsulfid entsteht ein entsprechendes bromwasserstoffsaures Aethylthetin, das aber höchst zerfliesslich ist [14]). Mit benzoësaurem Silber erhitzt, entsteht Bromsilber, Benzoësäure und Glycolid [15]).

Die Monobromessigsäure ist eine starke Säure; sie treibt die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, und bildet meistens krystallisirbare, oft zerfliessliche, schon beim Kochen mit Wasser zersetzbare Salze.

Ammoniumsalz ist leicht löslich, kaum darstellbar, da es beim Erwärmen Glycocoll und Bromammonium giebt [2]).

Bariumsalz bildet sternförmig gruppirte wasserhaltige in Alkohol lösliche Krystalle [2]).

Bleisalz $(C_2H_3BrO_2)_2.Pb$. Kleine glänzende Nadeln [2]) oder Blättchen [13]), die sich beim längeren Kochen in Bromblei und glycolsaures Salz zersetzen [13]).

Kaliumsalz. Die beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle [2]) enthalten wahrscheinlich, wie das beim Eindampfen der Natriumlösung erhaltene Salz [13]), hauptsächlich Brommetall und glycolsaures Salz neben wenig bromessigsaurem Salz.

Kupfersalz. Grüne, leicht lösliche und zersetzbare Krystalle [2]).

Silbersalz $(C_2H_3BrO_2).Ag$. Schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, zersetzt sich in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Kochen in Bromsilber und Glycolsäure; beim Erhitzen auf 90° zersetzt er sich mit Explosion [2]).

Der Aethylester $CH_2Br . COOC_2H_3$ bildet sich beim Erhitzen der Monobromessigsäure mit absolutem Alkohol [9]) [2]), sowie bei Einwirkung von Alkohol auf Monobromacetylbromür [12]) [19]). Die beste Ausbeute erzielt man bei der Destillation von gleichen Gewichtstheilen Monobromessigsäure, Alkohol und concentrirter Schwefelsäure.

Farblose die Augen heftig zu Thränen reizende, bei 159° unter theilweiser Zersetzung [2]) (nach eigenen Versuchen unzersetzt) siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, wird von Ammoniak lebhaft angegriffen [2]). Natrium bildet beim Erwärmen eine braune schmierige Masse, den Aethylester der Aceconitsäure (Bd. I, S. 32) und Citracetsäure (Bd. II, S. 720) enthaltend [10]); durch Cyankalium wird er in den Cyanessigsäureester übergeführt [9]).

Amylester $(C_2H_2BrO_2)C_5H_{11}$. Durch Erhitzen von Amylalkohol mit überschüssiger Bromessigsäure, Waschen des Products und Trocknen über Chlorcalcium dargestellt, bildet eine ölige, bei gewöhnlicher Temperatur angenehm, beim Erhitzen Augen und Nase heftig angreifende Flüssigkeit, siedet bei 207° unter theilweiser Zersetzung, wird von Ammoniak nur langsam angegriffen [2]).

Methylester $(C_2H_2BrO_2)CH_3$, wie der Aethylester erhalten; farblose, leicht bewegliche, Augen und Nase heftig angreifende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, siedet bei ungefähr 144° [2]).

Dibromessigsäure $C_2H_2Br_2O_2 = CHBr_2 . COOH$. Wurde von Perkin und Duppa neben Monobromessigsäure bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäure erhalten [2]) [16]). Sie entsteht [19]) bei der Zersetzung des Dibromacetylbromürs mit Wasser, sowie bei gemässigter Einwirkung von Brom auf Aldehyd neben Dibromaldehyd [23]), und findet sich daher auch unter den Nebenproducten der Bromalfabrikation und kann aus dem über 180° siedenden Theil nach Abscheidung des Tetrabromkohlenstoffs mittelst Wasser durch Ueberführung in das Bariumsalz, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Umkrystallisiren und Zersetzen desselben mit Schwefelsäure rein erhalten werden [17]). Ihr Aethylester bildet sich auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Bromal [18]). Zur Darstellung soll man nach Carius [24]) an Stelle der freien Essigsäure besser ihren Aethylester verwenden, da sich die Einwirkung des Broms auf letzteren viel leichter und bei einem kleinen Ueberschuss von Brom ohne Bildung von Monobromessigsäure vollzieht.

Dicke weisse krystallinische Massen, die sich nicht in ausgebildeten Krystallen erhalten lassen, da die Säure erst nach Entfernung der letzten Spur des Lösungsmittels fest wird [17]). Sie schmilzt zwischen 45° bis 50° [17]) und siedet unter geringer Zersetzung zwischen 232° bis 234° [17]). In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Im unreinen Zustande erstarrt sie entweder gar nicht [16]), oder erst nach langer Zeit, fügt man aber concentrirte Schwefelsäure hinzu, so krystallisirt sie in wenigen Minuten [17]).

Ammoniumsalz $(C_2HBr_2O_2)NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Weisse durchsichtige Prismen [17]) und Blättchen, die bei 100° Wasser verlieren und undurchsichtig werden [16]).

Bariumsalz $(C_2HBr_2O_2)_2 . Ba + 4H_2O$. Grosse glänzende farblose leicht verwitternde Prismen [17]), gummiartig zerfliessliche Masse [16]).

Bleisalz $(C_2HBr_2O_2)_2 . Pb$. Kleine glänzende weisse sternförmig gruppirte Nadeln [17]); amorphe durchsichtige lichtbrechende, durch Anziehen von Feuchtigkeit undurchsichtig werdende Masse, leicht löslich in Wasser, durch Alkohol fällbar [16]).

Kaliumsalz $(C_2HBr_2O_2).K + \frac{1}{2}H_2O$. Grosse luftbeständige Säulen [17]); glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich [16]).

Quecksilberoxydulsalz. Weisse glänzende Blättchen, beim Erwärmen mit Wasser Quecksilberbromür abscheidend [17]).

Silbersalz $(C_2HBr_2O_2).Ag$. Kleine nadelförmige weisse Krystalle, am Licht sich schwärzend, beim Erhitzen unter Bildung von Bromsilber verpuffend und beim Kochen mit Wasser Bromsilber abscheidend [17]), indem Bromglycolsäure [16]) oder Glyoxylsäure [25]) [26]) gebildet wird. Mit Alkohol entsteht ausser Bromsilber ein Gemenge von Diäthylglyoxylsäure- und Dibromessigsäureäthyl; mit trocknem Aether eine Verbindung $C_4H_2Br_2O_4$, vielleicht ein Anhydrid der Glyoxyl- und Dibromessigsäure [27]).

Aethylester $(C_2HBr_2O_2)C_2H_5$. Entsteht durch Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung von Dibromessigsäure, oder beim Zersetzen von Dibromacetylbromür mit Alkohol [19]), oder beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Bromal mit Cyankalium [18]), und Abscheiden des Esters durch Wasser erhalten, bildet eine farblose ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an Pfeffermünzöl erinnerndem Geruch, siedet constant bei 192° [17]), 192° bis 195° [18]) ohne Zersetzung, mit alkoholischem Ammoniak wird Dibromacetamid gebildet [2]) [16]) [17]).

Amylester wie der Aethylester dargestellt, ist eine ölige, aromatische, wie Essigsäureamylester riechende Flüssigkeit [16]).

Tribromessigsäure $C_2H . Br_3O_2 = CBr_3 . COOH$. Wurde 1863 von Gal [19]) durch Zersetzen des Tribromacetylbromürs mit Wasser dargestellt; sie entsteht einfacher beim schwachen Erwärmen des Bromals [17]) oder Bromalhydrats [20]) mit rauchender Salpetersäure, sowie neben Dibromessigsäure und wenig Dibrommalonsäure bei der Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung von Malonsäure [21]). Farblose durchsichtige luftbeständige stark glänzende Prismen des rhombischen Systems [20]), nach Groth dem monoklinen System angehörend [$\infty P : 0P$ vollkommen spaltbar nach $-P\infty P : \infty P = 111° 11'$, $\infty P : 0P = 109° 54'$,

$0P : -P\infty = 107^0\ 42'$] [17]), schmilzt bei 130° [17]), 135° [19]), und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei 245° [17]), 250° [19]). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder in Krystallen aus [17]); esterificirt sich beim Erwärmen mit Alkohol leicht [20]) und giebt beim Erhitzen der Lösung für sich oder mit Alkalien Bromoform und kohlensaures Salz [20]). Ihre Salze sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydulsalzes in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in Lösung beim Erwärmen ausserordentlich leicht in Bromoform und das betreffende Carbonat zerlegt [17]).

Bariumsalz $(C_2Br_3O_2)_2Ba \cdot 3H_2O$. Glänzende tafelförmige dünne Krystalle [17]).

Bleisalz $(C_2Br_3O_2)_2Pb$. Kleine compacte sternförmig gruppirte Nadeln [17]).

Kupfersalz. Kleine bläulichgrüne leicht lösliche nadelförmige, in Warzen gruppirte Krystalle [17]).

Natriumsalz $(C_2Br_3O_2)Na \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$. Stark glänzende weisse Blätter [17]).

Quecksilberoxydulsalz. Kleine Blättchen, leicht zersetzbar [17]).

Silbersalz $(C_2Br_3O_2).Ag$. Kleine blätterige unbeständige Krystalle [17]).

Aethylester $(C_2Br_3O_2)C_2H_5$. Farblose ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 225° [29]).

*Monobrommonochloressigsäure**) $CHClBr.COOH$. Bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 1 Mol. Brom auf 160° und Fractioniren des Products. Es ist eine bei 201° siedende Flüssigkeit, von stechendem Geruch und zerstörender Wirkung auf die Epidermis. Ihre Salze sind leicht löslich.

Das Silbersalz $C_2HClBrO_2 . Ag$ krystallisirt in Nadeln und zersetzt sich unter Ausscheidung von Chlor- und Bromsilber in wässeriger Lösung.

Der Aethylester $C_2HClBrO_2 . C_2H_5$ bildet sich beim Erhitzen der Säure mit Alkohol am Rückflusskühler, angenehme pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 160° bis 163° siedet und durch Ammoniak in das entsprechende Amid verwandelt wird.

2. Chloressigsäuren.

Monochloressigsäure $C_2H_3ClO_2 = CH_2Cl.COOH$. Wurde 1844 von Leblanc [1]) beim Einleiten von Chlor in Essigsäure jedoch nicht rein erhalten und erst später von R. Hofmann [2]) bei der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf erhitzten Eisessig im reinen Zustande dargestellt. Sie entsteht ferner neben Chloracetyl beim Einleiten von Chlor in Essigsäureanhydrid [3]), bei der Zersetzung von Monochloracetyl mit Wasser [4]), bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid [5]), dagegen nicht von Salzsäure auf Glycolsäure, bei der Oxydation des Dichlorhydrins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure [6]). Ihr Aethylester bildet sich auch bei Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichloräthylenchlorid [7]).

Zu ihrer Darstellung eignet sich besonders das von Gal [3]) empfohlene Verfahren, Chlor auf im Wasserbad erhitztes Essigsäureanhydrid, welches dabei in Monochloressigsäure und Acetylchlorid verwandelt wird, einwirken zu lassen. Das Acetylchlorid destillirt während der Operation mit etwas unangegriffenem Essigsäureanhydrid in die Vorlage über, während im Rückstande fast reine Monochloressigsäure bleibt. Sie bildet sich auch leicht durch Behandeln der Essigsäure mit Chlor [9]) besonders bei Gegenwart von Jod [8]). Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Liter mit Wasser auf 1,065 verdünnte Essigsäure mit 40 bis 60 g Jod am Rückflusskühler zum Sieden und leitet einen trocknen Chlorstrom hindurch. Eine kräftige Einwirkung des Chlors findet erst statt, wenn das Jod in Perchlorid verwandelt ist. Nach mehrtägigem Einleiten lässt man erkalten, giesst die Flüssigkeit ab und destillirt. Den das meiste Jod und die Essigsäure enthaltenden unter 180° übergehenden Antheil behandelt man aufs Neue mit Chlor. Das zwischen 180° bis 188° übergehende Destillat erstarrt beim Erkalten krystallinisch und liefert durch wiederholte Destillation und Krystallisation reine Monochloressigsäure. Die bei der Destillation auftretenden von entstandener Jodessigsäure herrührenden Joddämpfe lassen sich durch Behandlung mit einer kleinen Quantität concentrirter Jodwasserstoffsäure entfernen. Der über 188° siedende Theil enthält Dichloressigsäure und wahrscheinlich auch Trichloressigsäure.

---

*) Cèch u. Steiner, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1174; Jahresber. 1875, S. 509.

Chloressigsäuren: [1]) Leblanc, Ann. ch. phys. [3] *10*, p. 212. — [2]) R. Hofmann, Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 1. — [3]) Gal, Ann. ch. phys. [3] *66*, p. 187; Jahresber. 1862, S. 239. — [4]) Wurtz, Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 96. — [5]) Henry, Ann. Ch. Pharm. *156*, S. 176. — [6]) Claus u. Nahmacher, Dt. chem. Ges. 1872, S. 353; Jahresber. 1872, S. 327. — [7]) Geuther u. Brockhoff, Jahresber. 1873, S. 318. — [8]) H. Müller,

Die Monochloressigsäure bildet nadelförmige Krystalle oder ausgebildete rhombische Tafeln, welche bei 62°[2]), nach Gal[3]) bei 45° und nach Maumené[9]) noch niedriger schmelzen und bei 185° bis 187,5° unter 755,7 mm Bar.[2]) gegen 185°[3]), 188°[10]) sieden, und in der Nähe ihres Siedepunktes in langen Nadeln sublimiren[2]). Ihr spec. Gewicht ist bei 73° = 1,3947[2]). In der Kälte fast geruchlos, entwickelt sie beim Erhitzen reizende und erstickende Dämpfe; Dampfdichte[10]) ber. = 3,278, gefunden 3,810 bei 203° bis 3,283 bei 270°.

Sie löst sich leicht in Wasser, zerfliesst sogar an der Luft, schmeckt stark sauer und wirkt auf die Epidermis zerstörend und Blasen bildend ein. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam) wird sie zu Essigsäure reducirt. Beim Kochen einer mässig concentrirten Lösung tritt schon nach einigen Stunden vollständige Zersetzung in Glycolsäure und Salzsäure ein[11]), nach Buchanan[12]) haben sich nach 30 Stunden etwa 50 Proc., nach 70 Stunden 75 Proc. und erst nach 332 Stunden 97 Proc. der vorhandenen Monochloressigsäure

---

Zeitschr. Chem. 1862, S. 102; Jahresber. 1862, S. 414; Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 156; Jahresber. 1864, S. 313. — [9]) Maumené, Bull. soc. chim [2] *1*, p. 417; Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 154; Jahresber. 1864, S. 315 Anm. — [10]) Cahours, Compt. rend. *56*, p. 900; Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 68. — [11]) Fittig u. Thomson, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1197. — [12]) Buchanan, Dt. chem. Ges. 1871, S. 340; Jahresber. 1871, S. 115. — [13]) Heintz, Jahresber. 1861, S. 440 ff. — [14]) Schreiber, J. pr. Chem. [2] *13*, S. 436; Jahresber. 1876, S. 519. — [15]) Heintz, Pogg. Ann. *109*, S. 301, 489; *111*, S. 552; Jahresber. 1860, S. 314. — [16]) Cahours, Ann. Ch. Pharm. *107*, S. 148. — [17]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *105*, S. 286. — [18]) Heintz, Ann. Ch. Pharm. *122*, S. 257; *141*, S. 355; Jahresber. 1862, S. 285; 1867, S. 428. — [19]) Wilde, Ann. Ch. Pharm. *130*, S. 372. — [20]) Oppenheim, Ann. Ch. Pharm. Suppl. *6*, S. 353; Dt. chem. Ges. 1870, S. 735. — [21]) Kämmerer, Dt. chem. Ges. 1871, S. 219; Jahresber. 1871, S. 654. — [22]) Willm, Ann. ch. phys. [3] *49*, p. 97; Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 109. — [23]) Heintz, Pogg. Ann. *114*, S. 440; Jahresber. 1861, S. 446 Anm. — [24]) Menschutkin u. Jermolajew, Zeitschr. Chem. 1871, S. 5; Jahresber. 1871, S. 728. — [25]) Heintz, Ann. Ch. Pharm. *148*, S. 177; Jahresber. 1868, S. 696. — [26]) Volhard, Ann. Ch. Pharm. *123*, S. 261. — [27]) Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1864, S. 346; Jahresber. 1864, S. 318. — [28]) Heintz, Ann. Ch. Pharm. *144*, S. 95; Jahresber. 1867, S. 427. — [29]) Steiner, Dt. chem. Ges. 1872, S. 383. — [30]) Saytzeff, Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 329. — [31]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 348. — [32]) H. Müller, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 350. — [33]) Henry, Dt. chem. Ges. 1873, S. 742. — [34]) P. J. Meyer, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1152. — [35]) Prevost, J. pr. Chem. [2] *4*, S. 379; Jahresber. 1871, S. 476. — [36]) Geuther u. Fischer, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. *1*, S. 47; Jahresber. 1864, S. 316. — [37]) Geuther u. Brockhoff, J. pr. Chem. [2] *7*, S. 101; Jahresber. 1873, S. 315. — [38]) Paterno, Zeitschr. Chem. 1869, S. 393; Jahresber. 1869, S. 503. — [39]) Hlasiwetz u. Habermann, Ann. Ch. Pharm. *155*, S. 120; Jahresber. 1870, S. 840. — [40]) Maumené, Compt. rend. *61*, p. 953; Ann. Ch. Pharm. *138*, S. 206. — [41]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1873, S. 114; Jahresber. 1873, S. 466; Ann. Ch. Pharm. *173*, S. 288. — [42]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1212. — [43]) Pinner, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1067. — [44]) V. Meyer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1740. — [45]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1877, S. 2120. — [46]) Claus, Dt. chem. Ges. 1878, S. 498. — [47]) Wallach u. Oppenheim, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1213. — [48]) Wallach, Ann. Ch. Pharm. *173*, S. 299. — [49]) Claus u. R. Weiss, Dt. chem. Ges. 1878, S. 496. — [50]) Cèch u. Schwebel, Dt. chem. Ges. 1877, S. 288. — [51]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1877, S. 477. — [52]) Wallach u. Busch, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1526. — [53]) Geuther, Jahresber. 1864, S. 317. — [54]) Dumas, Ann. Ch. Pharm. *32*, S. 101. — [55]) Malaguti, Compt. rend. *19*, p. 578; Ann. Ch. Pharm. *56*, S. 270. — [56]) Cloëz, Ann. ch. phys [3] *17*, p. 300; Ann. Ch. Pharm. *60*, S. 260. — [57]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *54*, S. 182, 183 Anm. — [58]) Judson, Dt. chem. Ges. 1870, S. 782; Jahresber. 1870, S. 637. — [59]) Clermont, Compt. rend. *73*, p. 112; Ann. Ch. Pharm. *161*, S. 127; Jahresber. 1871, S. 549. — [60]) Clermont, Compt. rend. *76*, p. 774; Jahresber. 1873, S. 535. — [61]) Clermont, Compt. rend. *74*, p. 1492; *81*, p. 1270; Jahresber. 1872, S. 495; 1875, S. 510; Ann. Ch. Pharm. *166*, S. 64. — [62]) Rathke, Ann. Ch. Pharm. *161*, S. 166; Jahresber. 1872, S. 580. — [63]) Klien, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] *3*, zweites Suppl. S. 63; Jahresber. 1876, S. 521. — [64]) Melsens, Ann. Ch. Pharm. *42*, S. 111. — [65]) Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. *25*, p. 442. — [66]) Clermont, Compt. rend. *74*, p. 942, 1491; Jahresber. 1872, S. 496. — [67]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1872, S. 256; Jahresber. 1872, S. 495. — [68]) Leblanc, Ann. ch. phys. [3] *10*, p. 206. — [69]) Volhard, Ann. Ch. Pharm. *166*, S. 383. — [70]) Maly, Ebend. *168*, S. 133. — [71]) Kolbe, J. pr. Chem. [2] *5*, S. 427; Jahresber. 1872, S. 296. — [72]) van't Hoff, Dt. chem. Ges. 1877, S. 698.

zersetzt. Leichter geht diese Zersetzung bei Gegenwart von Basen vor sich [2) 17)], doch wird durch Kalk, Baryt, Strontian und Bleioxyd viel Diglycolsäure gebildet [13) 14)]. Quecksilberoxyd und Silberoxyd geben neben Glycolsäure auch Oxalsäure. Mit Kaliumnitrit entsteht Nitromethan [71)]; durch Kaliumsulfhydrat oder Calciumsulfhydrat besonders thiodiglycolsaures Salz $S(CH_2.COOH)_2$ [13) 14)]. Mit Natriumalkoholat oder -phenolat erhitzt, entsteht eine entsprechende Aethyl-, Methyl-Phenylglycolsäure [15)] (Aethoxacetsäure etc. von Heintz s. Glycolsäure). Mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak bildet sie Glycocoll [16)], Di- und Triglycolamidsäure [18)]; mit Sulfocarbamid Sulfhydantoïn [69) 70)]; mit Phosphortri- oder -pentachlorid entsteht Monochloracetylchlorür [19)]. Concentrirte Schwefelsäure wirkt selbst beim Kochen nicht ein [20)]. Beim Erhitzen mit schwefelsaurem Silber wird unter Abscheidung von Chlorsilber eine eigenthümliche Säure gebildet, deren Salze sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen in Schwefelmetall zersetzen [21)]. Sie ist eine sehr starke Säure und giebt meistens leicht lösliche und krystallisirbare Salze. Durch Erhitzen im trocknen Zustande werden sie in Glycolid und Chlormetall zerlegt [17)].

Ammoniumsalz. Sehr zerfliessliche Krystallmasse, welche beim Abdampfen leicht in Glycolsäure und Salmiak zerfällt [2)].

Bariumsalz $(C_2H_2ClO_2)_2.Ba + 2H_2O$. Krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen rhombischen Prismen [2)].

Kaliumsalz, neutrales $(C_2H_2ClO_2).K + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen nicht zerfliesslichen Blättchen, die bei 100° ihr Krystallwasser noch nicht verlieren, bei stärkerem Erhitzen zersetzt werden [2)].

Kaliumsalz, saures $C_2H_2ClO_2.K.C_2H_3ClO_2$. Scheidet sich auf Zusatz der freien Säure zu einer Lösung des neutralen Salzes in weissen perlmutterglänzenden, in Wasser schwer löslichen Krystallschüppchen ab [2)].

Natriumsalz bildet beim Verdunsten im Vacuum keine deutlichen Krystalle, beim Erhitzen bis nicht ganz 100° bleibt es vollkommen unverändert, darüber erhitzt wird es braun und bläht sich auf [13)].

Silbersalz $C_2H_2ClO_2.Ag$. Kleine perlmutterglänzende, am Licht sich schwärzende Schüppchen, schwer löslich in kaltem Wasser, verpufft bei 110° bis 120° [2)].

Aethylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_5$. Wurde [22)] durch Zersetzen von Monochloracetylchlorür mit Alkohol, von Heintz [23)] durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der freien Säure und Fällen mit Wasser erhalten. Er bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glycolsäureäthylester [5)], oder von Natriumalkoholat auf Dichloräthylenchlorid $CH_2Cl.CCl_3$ [7)]. Menschutkin und Jermolajew [24)] empfehlen die mit Salzsäure gesättigte Lösung von Monochloressigsäure in Alkohol der Destillation zu unterwerfen, bis sich der Rückstand in zwei Schichten getheilt hat, hierauf den Aether abzuheben, waschen, trocknen und fractioniren. Zweckmässiger erhitzt man die aus gleichen Gewichtstheilen Säure und Alkohol bestehende Lösung unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure einige Zeit am aufsteigenden Kühler und fällt dann mit Wasser den Ester aus, oder noch besser man destillirt die alkoholische Lösung der freien Säure mit überschüssiger Schwefelsäure, bis Verkohlung und schweflige Säureentwickelung eintritt.

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 143,5° (unter 758 mm) [22)], Dampfdichte 4,5 (ber. 4,2) [22)], brennt mit grüngesäumter Flamme, Alkalien zerlegen ihn in Alkohol und Monochloressigsäure resp. Glycolsäure; wässeriges Ammoniak giebt Monochloracetamid; alkoholisches Ammoniak stets Glycocollamid, Diglycolaminsäurediamid und Triglycolaminsäuretriamid [25)]; Methylamin liefert Sarkosin [26)]; Kalium und Natrium oder Natriumamalgam geben ohne wesentliche Gasentwickelung einen in Wasser und Weingeist löslichen syrupartigen, Kupferoxyd reducirenden Körper und eine gummiartige Substanz [27)]. Durch Erhitzen mit trocknem kohlensauren Natron auf 180° bis 200° entsteht unter Kohlensäureentwickelung Chloroform, glycolsaures und diglycolsaures Natron und deren Aethylester [28)]; bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine alkoholische Lösung desselben färbt sich die Flüssigkeit gelb, und es bildet sich anscheinend unter Stickoxydulentwickelung krystallisirtes Kaliumäthyloxalat [29)]; mit glycolsaurem Natron auf 130° bis 150° erhitzt wird Glycolsäureäther, mit wässerigem Cyankalium gekocht cyanessigsaures Kali [31)], mit alkoholischem Cyankalium Cyanessigsäureäthylester [32)] gebildet. Mit cyansaurem Kali entsteht Allophansäureester und eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure $C_6H_{10}N_2O_4$ [30)]; mit Rhodankalium Rhodanessigsäureäthylester.

Methylester $(C_2HCl_2O_2)CH_3$. Durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Monochloressigsäure in Methylalkohol [33)] oder durch Einwirkung von absolutem Methylalkohol auf Monochloracetylchlorid [34)] dargestellt, bildet er eine

farblose bewegliche ziemlich angenehm riechende, bei 129° [34]), 126° bis 127° (unter 757 mm Bar.) [33]) siedende Flüssigkeit. Specif. Gew. 1,22 bei 15° [33]); Dampfdichte 3,71 (ber. 3,74) [33]), ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich nicht oder sehr langsam damit, mit Ammoniak entsteht Monochloracetamid [33]).

Phenylester $(C_2HCl_2O_2) . C_6H_5$. Bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit Chloracetylchlorid und Lösen des bei nachheriger Destillation zwischen 230° bis 235° übergehenden Products in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure [35]). Seideglänzende nach Phenol riechende Nadeln, vom Schmelzpunkt 40,2; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt, bildet sich Amidoessigsäurephenol.

Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2 = CHCl_2 . COOH$. Wurde von H. Müller [8]) neben Monochloressigsäure bei der Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetzte Essigsäure, und von Maumené [19]) durch Zusammenbringen von trocknem Chlorgas mit reiner Monochloressigsäure in grossen Ballons erhalten. Sie bildet sich ferner bei der Oxydation des Dichloraldehyds mit Salpetersäure [38]); bei der Einwirkung von Chlor und Wasser auf Phloroglucin [29]), sowie ihr Aethylester bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Perchloräthylen [36]). Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Reaction nehmen Geuther und Brockhoff [37]) an, dass zunächst $CCl_2{=}C(CO_2H_5)_2$ (I) gebildet werde, welches durch Aufnahme von Alkohol in den dreibasischen Dichloressigsäureäther (II) übergehe, aus dem dann durch Einwirkung von Wasser der einbasische Dichloressigsäureäthylester (III) entstehe:

I $CCl_2{=}CCl_2 + 2\,NaOC_2H_5 = CCl_2{=}C(OC_2H_5)_2 + 2\,NaCl$
II $CCl_2{=}C(OC_2H_5)_2 + HOC_2H_5 = CHCl_2 - C(OC_2H_5)_3$
III $CHCl_2 - C(OC_2H_5)_3 + HOH = CHCl_2 - COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH$

Interessant ist namentlich ihre Bildungsweise aus dem Chloral. Nachdem schon früher Maumené bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Chloral in ätherischer Lösung sowie bei der Destillation von Chloral, das mit feuchtem Chlor dargestellt war, dieselbe erhalten hatte, zeigte Wallach [41]), dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloralhydrat in alkoholischer Lösung unter heftiger Blausäureentwickelung fast nur Dichloressigsäureäthylester resultirt. Dasselbe ist der Fall, wenn eine alkoholische Lösung von Chloralcyanhydrat mit Kalilauge versetzt, ja selbst wenn Chloralcyanhydrat mit Alkohol allein einige Stunden auf 180° erhitzt [52]) wird, doch ist in letzterem Falle die Ausbeute nicht sehr beträchtlich, weil die gebildete Salzsäure zersetzend wirkt. Fügt man jedoch eine Base oder Natriumacetat hinzu, so wird die Ueberführung des Chlorals in Dichloressigäther vollständig bewirkt [45]). Auch beim Erwärmen einer wässerigen Chloralhydratlösung mit Cyankalium [41]) oder Ferrocyankalium [52]) wird Dichloressigsäure gebildet, und wenn auch bei Anwendung von Cyankalium in wässeriger Lösung die Reaction nicht so glatt verläuft, dass sich darauf eine Darstellungsweise der Dichloressigsäure gründen liesse [42]), so hat das Ferrocyankalium den Vorzug der Billigkeit für sich voraus [52]). Diese interessante Reaction [43]) [44]) [45]) [46]) vollzieht sich wahrscheinlich in der Weise, dass unter dem doppelten Einfluss der veränderlichen Aldehydgruppe und Blausäure, Wasser (unter dem Ausschluss von Wasser wirken wasserfreies Chloral und Cyankalium nicht aufeinander ein) in seine Bestandtheile H_2 und O gespalten wird, welche dann auf der einen Seite die Oxydation der Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe, auf der anderen Seite die Reduction der CCl_3-Gruppe in die $CHCl_2$-Gruppe veranlassen [45]).

Zur Darstellung der Dichloressigsäure [41]) stellt man zunächst durch Einwirkung von reinem Cyankalium [50]) [51]) auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat den Dichloressigsäureäthylester dar, verseift denselben mit alkoholischem Kali und zersetzt das trockne Kaliumsalz durch trocknes Salzsäuregas, am besten in einer schiefliegenden erhitzten Röhre [47]).

Farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und erst unter 0° fest wird, oft aber nur durch heftiges Schütteln zum Krystallisiren gebracht werden kann, und dann verzerrte rhomboëdrische Tafeln bildet [9]). Die flüssige Säure hat bei 15° ein specif. Gewicht von 1,5216 [9]), sie siedet bei 195° [9]), 194,5° bis 195° [38]), 189° bis 191° [47]), ist sehr ätzend und verbreitet beim Erhitzen erstickende Dämpfe. Durch Wasser scheint sie unter Bildung von Salzsäure und Glyoxylsäure (?) zersetzt zu werden. Ihre Salze sind meistens leicht löslich; die Alkalisalze krystallisiren, aus unreiner Säure dargestellt, nur schwierig [41]).

Anilinsalz $C_2H_2Cl_2O_2 . C_6H_7N$. Krystallisirt aus Alkohol in feinen schwach gelblich gefärbten glänzenden, bei 125° schmelzenden und sublimirbaren Nadeln. Durch concentrirte Natronlauge wird es in freies Anilin und Natriumdichloracetat zersetzt, mit verdünnter Natronlauge wird es dagegen nicht zersetzt; beim Kochen der Flüssigkeit bildet sich jedoch Phenylisocyanür, Salzsäure und Ameisensäure [50]).

Bariumsalz krystallisirt nur schwierig [8]).

Bleisalz. Amorphe durchsichtige harzartige Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kaliumsalz ($C_2HCl_2O_2$).K. Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weissen Nadeln [53]) in grossen atlasglänzenden Blättern [41]), deren Lösung in der Siedhitze mit Silbernitrat Chlorsilber abscheidet und stark reducirt [53]).

Das Silbersalz ($C_2HCl_2O_2$).Ag bildet einen undeutlich krystallinischen Niederschlag oder perlmutterglänzende Krystalle, die in der Wärme leicht in Monochloressigsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Chlorwasserstoff und Chlorsilber zerfallen, die wässerige Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Silber und Chlorsilber; mit Silberoxyd erwärmt bildet sich neben Silber und Chlorsilber ein Gemenge von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Der Aethylester ($C_2HCl_2O_2$) . C_2H_5 bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der freien Säure [8]), beim Erhitzen von Tetrachloräthylen C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat [36]) [37]), oder am besten bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat [41]), oder von Kalihydrat, Magnesia, Natriumacetat auf Chloralcyanhydrat [45]).

Schwere farblose Flüssigkeit, siedet bei 156° [8]), 153° [36]), 156° bis 157° [41]) und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; specif. Gewicht 1,29 bei 22° [36]). Durch Wasser wird er sehr langsam [51]) zersetzt. Mit Wasser auf 120° erhitzt, bildet sich Glyoxylsäure, Salzsäure und Alkohol [36]). Durch alkoholisches Kali wird er verseift [41]), durch wässerige Alkalien leicht unter Bildung von Oxalsäure. Alkoholisches und wässeriges Ammoniak giebt neben Oxamid und Ammoniumdichloracetat hauptsächlich Dichloracetamid [36]); mit Salzsäure auf 150° erhitzt, entsteht Aethylchlorür und Dichloressigsäure [41]) [50]). Cyankalium wirkt zunächst verseifend ein, bei längerem und stärkerem Erhitzen entstehen schwarze Producte, Essigsäure und Oxalsäure [49]).

Isobutylester ($C_2HCl_2O_2)C_4H_9$. Entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloral in isobutylalkoholischer Lösung; siedet bei 182° bis 184° [48]).

Methylester ($C_2HCl_2O_2)CH_3$. In analoger Weise dargestellt, siedet bei 142° bis 144° [48]).

Trichloressigsäure $C_2Cl_3HO_2 = CCl_3 . COOH$. Wurde 1838 von Dumas [54]) als letztes Product der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf Essigsäure entdeckt, später bei der Zersetzung des Trichloracetylchlorürs [55]) (s. S. 126) oder des Perchlorameisensäureäthylesters [56]) mit Wasser erhalten. Interessant ist namentlich die von Kolbe [57]) beobachtete Bildung derselben bei der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf unter einer Schicht Wasser befindliches Tetrachloräthylen C_2Cl_4, sowie durch Oxydation der festen [57]) wie der flüssigen [58]) Modification des Chlorals mit Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln.

Diese letztere Methode eignet sich besonders zu ihrer Darstellung. Man übergiesst Chloral oder einfacher Chloralhydrat mit seinem dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure und überlässt die Mischung einige Zeit in der Sonne sich selbst, wobei eine 3 bis 4 Tage dauernde Entwickelung von Untersalpetersäure eintritt, destillirt schliesslich aus einer tubulirten Retorte und fängt das über 190° Uebergehende, fast aus reiner Trichloressigsäure bestehende, besonders auf [59]). Zur Reinigung genügt es [58]), wenn nach Entfernung der Salpetersäure der Rückstand noch einige Zeit am Rückflusskühler auf eine dem Siedepunkt der Säure nahe Temperatur erhitzt wird. Auch bei der Oxydation des Chloralhydrats mit Chromsäure [69]) oder übermangansaurem Kali [60]) wird Trichloressigsäure resp. ihr Kaliumsalz gebildet. Sättigt man Chloral mit salpetriger Säure und erhitzt im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so erstarrt nach dem Entweichen der Gase der Röhreninhalt zu reiner Trichloressigsäure [67]).

Die Trichloressigsäure krystallisirt in farblosen rhomboëdrischen Blättchen oder Nadeln von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack; sie färbt die Zunge weiss, zerstört die Oberhaut und wirkt blasenziehend; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 45° bis 46° [54]) bei 52,3° [59]), ihr Erstarrungspunkt bei 42° bis 43° [53]), 44,8° [59]), ihr Siedepunkt zwischen 195° bis 200° [54]) [58]) [59]). Ihr specifisches Gewicht ist bei ihrem Schmelzpunkte 46° = 1,617 bezogen auf Wasser von 15°, ihre Dampfdichte 5,3 (ber. = 5,7) [54]). Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend und erstickend; sie ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an feuchter Luft [54]). Sie löst sich auch leicht in Aether und Alkohol auf, mit letzterem leicht sich esterificirend! Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie nicht verändert [20]), nach Dumas [54]) zerfällt ein kleiner Theil in Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd; beim Erhitzen mit einer Lösung von neutralem schwefligsauren Kali, bis kein Chloroformgeruch mehr auftritt, entsteht neben schwefelsaurem

und unterschwefligsaurem Salz schön krystallisirendes monochlorsulfoessigsaures Kali [62]) $CHCl(SO_3K) . CO_2K + 1^1/_2 H_2O$ (s. S. 112).

Beim Erwärmen mit wässerigem Alkali bildet sich kohlensaures Salz und Chloroform, welch letzteres leicht weiter in ameisensaures Salz zerlegt wird [54]). Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht vorzugsweise Chloroform und kohlensaures Ammon [54]); bei der Einwirkung von Natriumalkoholat entsteht neben Chlornatrium und kohlensaurem Natron nur ameisensaures Salz [63]). Durch Kalium- oder Natriumamalgam [64]) oder elektrolytisch entwickelten Wasserstoff [57]) wird sie in Essigsäure zurückverwandelt. Metallisches Zink löst sich ohne Wasserstoffentwickelung, indem sich ausser Chlorzink wahrscheinlich auch Dichloressigsäure bildet [57]).

Die Trichloressigsäure ist eine starke Säure und liefert beim Lösen der Metallhydrate oder Carbonate der Essigsäure ähnliche und grösstentheils in Wasser lösliche Salze, gewöhnlich von der allgemeinen Form CCl_3CO_2M'. Die neutralen Alkalisalze können sich jedoch wie die der Essigsäure mit einem weiteren Molekül Trichloressigsäure zu sauren Salzen vereinigen.

Ammoniumsalze. Neutrales Salz $(C_2Cl_3O_2) . NH_4 + 2 H_2O$ wird durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak [54]) oder bei der Einwirkung von Ammoniak auf Trichloracetamid [56]) [55]) und Verdunstenlassen seiner Lösung an der Luft oder im Vacuum erhalten. Beim Erhitzen fängt es schon bei 80^0 an zu schmelzen und bei 110^0 bis 115^0 Dämpfe von Chloroform und kohlensaurem Ammoniak zu entwickeln, bis es bei 160^0 wieder in talkartigen Schuppen von wasserfreiem Ammoniumtrichloracetat erstarrt [55]). Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Chlorammonium, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd [55]). Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd entsteht Trichloracetonitril, eine bei 81^0 siedende ölige Flüssigkeit [65]).

Saures Salz $(C_2Cl_3O_2)NH_4 . C_2HCl_3O_2$. Durch Zusatz der nöthigen Säure zum neutralen Salz dargestellt, bildet octaëdrische luftbeständige Krystalle, die bei mässiger Erwärmung Trichloressigsäure entweichen lassen, während Chlorammonium zurückbleibt [66]).

Trichloressigsaurer Harnstoff $C_2Cl_3HO_2 . CON_2H_4$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen in zerbrechlichen Tafeln erhalten [60]).

Bariumsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Ba + 6 H_2O$ bildet breite sehr dünne Blättchen [59]).

Bleisalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Pb + H_2O$. Grosse rhombische Prismen, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und noch schwerer in Aether löslich [58]).

Calciumsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Ca + 6 H_2O$. Prismatische durchscheinende Nadeln [59]).

Kaliumsalze. Neutrales $(C_2Cl_3O_2)K$. Seidenartige feine Nadeln [54]) [61]), die an trockner Luft unveränderlich sind, an feuchter zerfliessen und sich beim Erhitzen mit einer schwachen Explosion zersetzen. Mit einem Ueberschuss von Kalilauge erwärmt, erhält man Chlorkalium und durch Zersetzung von Chloroform ameisensaures und kohlensaures Kali [54]). Bei Einwirkung von Brom entsteht CCl_3Br = Chlorbromkohlenstoff [72]).

Saures Salz $(C_2Cl_3O_2)K . C_2HCl_3O_2$. Bildet sich durch directe Vereinigung der Säure mit dem neutralen Salze [61]), oder auf Zusatz der nöthigen Menge von Trichloressigsäure zu einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat [66]), oder bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf überschüssiges Chloralhydrat [61]); schöne durchsichtige luftbeständige Octaëder mit quadratischer Basis [66]).

Kupfersalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Cu + 6 H_2O$. Dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle, die ihr Wasser schon beim Stehen über Schwefelsäure verlieren [58]).

Lithiumsalz $(C_2Cl_3O_2) . Li$. An der Luft zerfliessliche Prismen [66]).

Magnesiumsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Mg + 4 H_2O$. Zerfliessliche Krystalle [66]).

Natriumsalz $(C_2Cl_3O_2) . Na + 3 H_2O$. Dem Natriumacetat ähnliche Krystalle [59]).

Nickelsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Ni + 4 H_2O$. Zu radialen Gruppen vereinigte Prismen [66]).

Quecksilberoxydulsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Hg_2$. Weisser Niederschlag, der sich in viel Wasser löst und sich daraus in kleinen büschelförmig vereinigten Krystallen abscheidet [60]).

Das Oxydsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Hg$ wird beim Verdunsten einer Lösung von Quecksilberoxyd in Trichloressigsäure krystallisirt erhalten. Löst sich wenig in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether [60]).

Silbersalz $(C_2Cl_3O_2) . Ag$. Bildet glänzende Blätter oder krystallinische Körner, ist wenig löslich in Wasser, verpufft beim Erwärmen heftig, mit Alkohol befeuchtet und entzündet brennt es dagegen ruhig ab, unter Hinterlassung von Chlorsilber [54]).

Strontiumsalz $(C_2Cl_3O_2)_2 . Sr + 6 H_2O$. Zu radialen Gruppen vereinigte Prismen [59]).

Zinksalz $(C_2Cl_3O_2) . Zn + 6 H_2O$. Glänzende glimmerartige sehr zerfliessliche Blättchen [60]).

Den Aethylester $(C_2Cl_3O_2) . C_2H_5$, isomer mit einem bei der Einwirkung von

Chlor auf Essigäther entstehenden Product, erhält man leicht bei der Destillation der freien Säure mit einem Gemenge von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure [54]), oder beim Eintropfen von Trichloracetylchlorür in Alkohol [55]), Abscheiden des Products mit Wasser, Waschen, Trocknen über Chlorcalcium und schliessliche Rectification. Wie das Trichloracetylchlorid verhalten sich auch die demselben nahe stehenden Perchlorester, wie Perchlorameisensäureester, Perchloressigsäureester und andere, indem sie mit Alkohol in Berührung entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen neben anderen Producten den Trichloressigsäureäthylester erzeugen.

Er ist ein farbloses nach Pfeffermünzöl riechendes Oel, von 1,367 specif. Gewicht, dem constanten Siedepunkt 164° und der Dampfdichte 6,64 [68]). Bei fortgesetzter Einwirkung entstehen schliesslich dieselben Substitutionsproducte wie aus Essigäther (s. d. Art.). Durch wässeriges Kali wird er verseift, ein Ueberschuss von Alkali giebt jedoch leicht Zersetzungsproducte wie Chloroform, Kohlensäure und Ameisensäure; mit Ammoniak übergossen erstarrt er nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse von Trichloracetamid [55]) [56]).

Der Methylester $(C_2Cl_3O_2).CH_3$, isomer mit dem aus dem Essigsäuremethylester durch Chlor erhaltenen Substitutionsproduct, entsteht unter denselben Bedingungen wie der Aethylester bei Anwendung von Methylalkohol [54]). Farbloses, angenehm nach Münze riechendes Oel, das schwerer als Wasser ist und durch Alkalien in Methylalkohol und Trichloressigsäure resp. deren Zersetzungsproducte zerlegt wird.

Der Isobutylester $(C_2Cl_3O_2)C_4H_9$, durch Digestion der Trichloressigsäure mit Isobutylalkohol und Schwefelsäure dargestellt, bildet eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 187° bis 189° siedet, und schwerer als Wasser ist [58]).

3. Cyanessigsäure $C_3H_3NO_2 = CH_2 . CN . COOH$.

Wurde gleichzeitig von Kolbe [1]) und Müller [2]) durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigäther dargestellt. Ersterer wandte eine wässerige Lösung von Cyankalium an, und erhielt unter Entwickelung von Blausäure das Kaliumsalz der Monocyanessigsäure, aus welchem durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die freie Cyanessigsäure erhalten werden konnte; Letzterer liess die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor sich gehen, und erhielt so im Rückstand den Cyanessigsäureäthylester. Ob der von Müller durch Einwirkung von Cyansilber auf Monojodessigäther erhaltene Cyanessigäther mit dem mittelst Cyankalium erhaltenen identisch ist oder nicht, lässt sich, da vergleichende Versuche in dieser Richtung fehlen, mit Sicherheit nicht entscheiden.

Nach Meves [3]) erhält man die Cyanessigsäure am besten durch Erhitzen von 5 Thln. Monochloressigäther, 6 Thln. Cyankalium und 24 Thln. Wasser auf dem Oelbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Blausäure, Abdampfen der mit Schwefelsäure genau neutralisirten dunkelbraunen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volumens, Abfiltriren des ausgeschiedenen schwarzen Niederschlages und wiederholtes Behandeln des nochmals eingedampften und mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrats mit Aether. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten die rohe Cyanessigsäure, welche in das Bleisalz übergeführt und daraus durch Schwefelwasserstoff gereinigt abgeschieden wird. Statt des Chloressigäthers kann man sich mit Vortheil auch des Monobromessigäthers bedienen [6]).

Die Cyanessigsäure bildet schwach weingelb gefärbte Krystalle, welche nach van't Hoff [4]) bei 80°, nach späteren Angaben [5]) bei 55° schmelzen und beim Erhitzen auf 165° unter Entwickelung von Kohlensäure Acetonitril geben [4]). Bei der Elektrolyse mit 6 Bunsen'schen Elementen entsteht Aethylencyanür [7]) (Succinonitril); durch Zink und Schwefelsäure zerfällt sie in Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak [8]). Beim Kochen mit Alkalien oder starker Salzsäure wird Malonsäure gebildet. Durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung desselben entsteht Bromoform und Dibromacetonitril vom Schmelzpunkt 142° [9]). Ihre Salze sind, mit Ausnahme derer des Silbers und Quecksilbers, in Wasser löslich.

Bariumsalz $[C_2H_2(CN)O_2]_2.Ba$. Lässt sich nicht gut krystallisirt erhalten [3]).

Cyanessigsäuren: [1]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 348; Jahresber. 1864, S. 318. — [2]) H. Müller, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 350. — [3]) Meves, Ann. Ch. Pharm. *143*, S. 201; Jahresber. 1867, S. 391. — [4]) van't Hoff, Dt. chem. Ges. 1874, S. 1382. — [5]) van't Hoff, Jahresber. 1875, S. 528. — [6]) Franchimont, Dt. chem. Ges. 1874, S. 216. — [7]) Moore, Dt. chem. Ges. 1871, S. 519; Jahresber. 1871, S. 552. — [8]) Wheeler, Zeitschr. Chem. 1867, S. 69. — [9]) van't Hoff, Dt. chem. Ges. 1874, S. 1571.

Bleisalz $[C_2H_2(CN)O_2]_2 . Pb + H_2O$. Bildet spiessige Krystalle [3]).

Kaliumsalz $[C_2H_2(CN)O_2] . K$. Zerfliessliche, nicht krystallisirende Masse [3]).

Kupfersalz $[C_2H_2(CN)O_2]_2 . Cu$. Kleine grüne Nadeln, wenig löslich [3]).

Basisches Quecksilbersalz $[C_2H_2(CN)O_2]_2 . Hg + 2HgO$ fällt aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Quecksilbernitrat als weisses Pulver [3]).

Silbersalz $[C_2H_2(CN)O_2] . Ag$. Schwefelgelber, beim geringsten Erwärmen zersetzbarer Niederschlag [3]).

Zinksalz $[C_2H_2(CN)O_2]_2 . Zn + 2H_2O$. Krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure in undeutlichen Krystallen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren [3]).

Aethylester $[C_2H_2(CN)O_2] . C_2H_5$. Wurde von Müller bei der Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigäther in alkoholischer Lösung und Destillation im Wasserstoffstrom als schwere ölige fast geruchlose Flüssigkeit von süssem Geschmack erhalten. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Cyanessigsäure bildet sich derselbe, nur muss man sie sofort nach dem Sättigen mit Salzsäure in Wasser giessen, weil sonst viel Chlorammonium und Malonsäureäther sich bildet. Er siedet über 200° [2]), bei 207° [4]), durch alkoholisches Ammoniak entsteht Cyanacetamid [4]); beim Kochen mit Alkalien wird Malonsäure gebildet.

4. Jodessigsäuren.

Monojodessigsäure $C_2H_3JO_2 = CH_2J . COOH$. Wurde 1859 von Perkin und Duppa [1]) durch Verseifen ihres bei der Digestion einer alkoholischen Lösung von Monobromessigsäureäthylester mit fein gepulvertem Jodkalium entstehenden Aethylesters mit Barytwasser, vorsichtiges Zersetzen des gebildeten Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung im Vacuum dargestellt. Sie wurde ferner von H. Müller [2]) in geringer Menge bei der Darstellung der Monochloressigsäure mit Hülfe von Jod beobachtet, und von Schützenberger [3]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die beim Einleiten von unterchloriger Säure auf eine Mischung von Jod und Essigsäureanhydrid zuerst entstehende Verbindung Diacetojodolchlorhydrin:

$$J(C_2H_3O_2)_2Cl + (CH_3O_2)_2O = \underset{\text{Jodessigsäure}}{CH_2J . COOH} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3 . COCl} + CO_2 + \underset{\text{essigs. Methyl}}{CH_3COOCH_3}$$

und noch leichter beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure bis zum Sieden des ersteren erhalten. In letzterem Falle erstarrt die Flüssigkeit, wenn man eine genügende Menge Jodsäure angewendet hat, beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Jodessigsäure, die man durch Auflösen in siedendem Benzol leicht reinigen kann. Jod allein wirkt weder auf das Anhydrid noch das Hydrat der Essigsäure substituirend ein, bei 200° findet Verkohlung statt [4]). Ihr Aethylester bildet sich auch in ganz glatter Reaction bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Rhodanessigester [9]) (s. S. 113).

Sie krystallisirt aus Wasser in rhombischen nicht zerfliesslichen Tafeln [1]), aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen [3]), die bei 82° unter theilweiser Rothfärbung schmelzen und beim stärkeren Erhitzen vollständig zersetzt werden. Mit Silberoxyd gekocht, entsteht Jodsilber und Glycolsäure [1]), durch Jodwasserstoff wird sie schon in der Kälte zu Essigsäure reducirt [5]).

Ihre Salze sind leicht lösliche und zersetzbare Verbindungen.

Ammoniumsalz. Leicht löslich, aber nicht zerfliesslich.

Bariumsalz $(C_2H_2JO_2)_2 . Ba$. In Wasser ziemlich lösliche Krystalle, daraus durch Alkohol fällbar.

Bleisalz. Vierseitige Prismen, zerfällt leicht in Jodblei und Glycolsäure.

Kaliumsalz. Ein leicht lösliches aber nicht zerfliessliches Salz.

Aethylester $(C_2H_2JO_2) . C_2H_5$. Bildet sich bei der Digestion einer alkoholischen Lösung von Monobrom- [1]) oder Monochloressigäther [7] [8]) mit fein gepulvertem Jodkalium im Dunkeln zwischen 40° bis 50°, oder beim Erhitzen von Rhodanessigester mit Jodäthyl auf 120° [9]).

Jodessigsäuren: [1]) Perkin u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *112*, S. 125. — [2]) H. Müller, Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 156. — [3]) Schützenberger, Compt. rend. *66*, p. 1340; Zeitschr. Chem. 1868, S. 484; Jahresber. 1868, S, 505. — [4]) Gal, Jahresber. 1862, S. 239. — [5]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 221; Jahresber. 1864, S. 318. — [6]) Perkin u. Duppa, Chem. Soc. J. *13*, p. 1; Ann. Ch. Pharm. *117*, S. 351; Jahresber. 1860, S. 315. — [7]) Butlerow, Dt. chem. Ges. 1872, S. 479 Corresp.; Jahresber. 1872, S. 494. — [8]) H. Müller, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 350; Jahresber. 1864, S. 318. — [9]) Claesson, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1349.

Oelige, rasch durch Jodausscheidung sich bräunende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, siedet bei 178° bis 180°, sein Dampf greift die Augen heftig an. Durch Alkalien wird er in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zersetzt.

Amylester, dem Aethylester ähnlich, wurde noch nicht rein dargestellt.

Dijodessigsäure $C_2H_2J_2O_2 = CHJ_2 . COOH$. Wurde (1860) von Perkin u. Duppa [6]) durch Verseifung ihres Aethylesters mittelst allmäligen Zusatzes kleiner Mengen von Kalkmilch und Zersetzen des vorsichtig abgedampften Calciumsalzes durch Salzsäure erhalten. Die Säure scheidet sich zuerst als schweres gelbes Oel ab, welches nach und nach zu grossen schwefelgelben undurchsichtigen Rhomboëdern erstarrt, welche einen schwach sauren metallischen Geschmack und schwachen jodähnlichen Geruch besitzen. Sie wirkt nicht auf die Haut, wie die entsprechende Bromverbindung, löst sich nur wenig in Wasser, verflüchtigt sich langsam an der Luft, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Verflüchtigung.

Ihre Salze sind alle schwach gelb gefärbt, krystallisirbar und mit Ausnahme der zerfliesslichen Alkalisalze luftbeständig.

Bariumsalz $(C_2HJ_2O_2)_2 . Ba$. Grosse rhomboëdrische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Bleisalz $(C_2HJ_2O_2)_2 . Pb$. Wird am besten durch Fällung einer verdünnten Bleiacetatlösung mit dem Natriumsalz dargestellt; blassgelber krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Calciumsalz. Seideglänzende gelbe Nadeln, entwickelt beim Erhitzen Jod.

Kaliumsalz und Natriumsalz. Zerfliessliche Krystalle.

Silbersalz $C_2HJ_2O_2 . Ag$. Gelbes krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erhitzen unter Verflüchtigung der Hälfte des Jods verpufft. Mit Wasser gekocht, giebt es Jodsilber und Jodglycolsäure.

Aethylester $C_2HJ_2O_2 . C_2H_5$. Entsteht bei längerer Einwirkung von Jodkalium auf Dibromessigsäureäther in alkoholischer Lösung, bis nach Entfernung des Alkohols ein Tropfen des öligen Liquidums mit Braunstein und Schwefelsäure reine Joddämpfe giebt, und mit Ammoniak kein weiches Amid mehr entsteht.

Gelbliche, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von scharf brennendem Geschmack und Augen und Nase stark reizendem Geruch. Durch Ammoniak wird er rasch in festes schwer lösliches Dijodacetamid verwandelt.

5. Mercaptoessigsäure.

Monosulfoglycolsäure, Hydrosulfacetsäure, Thioglycolsäure $C_2H_4SO_2 = CH_2SH . COOH$ erhält man durch Einwirkung einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf Monochloressigsäure [1]) [11]), bei der Reduction des Monochlorsulfoessigsäurechlorids mit Zinn und Salzsäure [12]) (s. S. 112), sowie bei der Einwirkung der Lösungen schwerer Metallsalze auf Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure [13]) (s. S. 115). Man setzt die Monochloressigsäure zu der Lösung des Kaliumsulfhydrats und nicht umgekehrt hinzu, weil sonst viel Thiodiglycolsäure gebildet wird, entfernt den grössten Theil des gebildeten Chlorkaliums durch Krystallisation und Behandeln mit Alkohol, und zieht schliesslich die freie Säure nach Zersetzung des Kaliumsalzes durch Schwefelsäure mit Aether aus [11]). Farbloses unkrystallisirbares, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel, von schwachem Geruch. Bei langsamem Erhitzen ist sie unzersetzt flüchtig, rasch erhitzt zersetzt sie sich unter Entwickelung eines unangenehmen Geruchs [11]). Carius beschreibt sie als eine zähe gelbliche amorphe, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche sich schon beim Erhitzen auf 100° färbt und bei höherer Temperatur sich zersetzt; beim Erwärmen mit mässig concentrirter Salpetersäure zu Sulfoessigsäure, mit concentrirter und überschüssiger Salpetersäure hauptsächlich zu Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt wird [1]).

Mercaptoessigsäure etc.: [1]) Carius, Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 43; Jahresber. 1862, S. 293. — [2]) Wislicenus, Zeitschr. Chem. 1865, S. 621; Jahresber. 1865, S. 344. — [3]) E. Schulze, Zeitschr. Chem. 1865, S. 73; Jahresber. 1864, S. 325. — [4]) Erlenmeyer u. Lisenko, Zeitschr. Chem. 1862, S. 134; Jahresber. 1862, S. 292. — [5]) Blomstrand, Jahresber. 1871, S. 553. — [6]) Claesson, Bull. soc. chim. [2] *23*, p. 441; Dt. chem. Ges. 1875, S. 120 Corresp.; Jahresber. 1875, S. 511. — [7]) Heintz u. Lossen, Ann. Ch. Pharm. *136*, S. 223; Jahresber. 1865, S. 345. — [8]) E. Schulze, Jahresber. 1865, S. 345; Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. *2*, S. 466. — [9]) Heintz, Ann. Ch. Pharm. *140*, S. 226; Jahresber. 1866, S. 379. — [10]) Schreiber, J. pr. Chem. *13*, S. 436; Jahresber. 1876, S. 537. — [11]) Claesson, Ann. Ch. Pharm. *187*, S. 113. — [12]) Siemens, Dt. chem. Ges. 1873, S. 659. — [13]) Claesson, Ebend. 1877, S. 1346.

Nach Claesson [11]) beziehen sich jedoch die Angaben von Carius auf ein Gemenge von Thioglycol- und Thiodiglycolsäure.

Die reine Mercaptoessigsäure bildet ihrer Zusammensetzung gemäss drei Reihen von Salzen.

I. Salze $= HS . CH_2 . COOM$ sind im Allgemeinen leicht löslich und krystallisiren schlecht.

Bariumsalz $[C_2H_2(SH)O_2]_2 . Ba$. Trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein oder wird durch Alkohol als amorpher Niederschlag gefällt [11]).

Kaliumsalz $C_2H_2(SH)O_2 . K + H_2O$. Bildet kugelförmige Massen von kleinen Nadeln, oder krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in haarfeinen Nadeln. Mit Kaliumcarbonat entwickelt es Kohlensäure, indem es theilweise in das basische Salz $C_2H_2(SK)O_2 . K$ übergeht [11]).

II. Salze $= MS . CH_2 . COOM$.

Bariumsalz $C_2H_2SO_2 . Ba + 3H_2O$. Krystallisirt, wenn ein Salz der ersteren Reihe mit Barythydrat oder Chlorbarium und Ammoniak versetzt wird, heraus; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und wird auch von heissem Wasser nur wenig gelöst [11]) [12]).

III. Salze $= MS . CH_2 . COOH$ bilden diejenigen Metalle, welche zum Schwefel grosse Verwandtschaft haben. Jede dieser Verbindungen ist eine selbstständige Säure, die mit anderen Metallen Salze giebt.

Bleithioglycolsäure. Das Bleisalz $Pb(SC_2H_2O_2)_2 . Pb$ entsteht auf Zusatz eines Bleisalzes zu Kaliumthioglycolat als amorpher weisser Niederschlag, der nach einiger Zeit in deutliche kleine flache Prismen übergeht; er ist in Essigsäure völlig unlöslich [11]) [12]).

Cadmiumthioglycolsäure. Das Cadmiumsalz $Cd(SC_2H_2O_2)_2 . Cd$ bildet sich wie die vorige Verbindung als amorphe undeutlich krystallinische Masse [11]).

Cuprosumthioglycolsäure $Cu_2(SC_2H_2O_2)_2 . H_2$. Bildet sich beim Zusammenbringen des Kaliumthioglycolats mit Kupferoxydsalzen. Der zuerst entstehende blauschwarze Niederschlag wird auf Zusatz von mehr Kalisalz beinahe weiss, indem eine Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul stattfindet; sie löst sich ohne Färbung in Cyankalium, Natriumhyposulfit und Ammoniak. Im feuchten Zustande wird sie geschwärzt in Folge einer Zersetzung in das Kupferoxydulsalz $Cu_2(SC_2H_2O_2)_2 . Cu_2$ und freie Thioglycolsäure, was durch einen Zusatz von Essigsäure verhindert werden kann. Das Bariumsalz $Cu_2(SC_2H_2O_2)_2 . Ba$ ist ein amorpher etwas grauer Niederschlag [11]).

Quecksilberthioglycolsäure $Hg(SCH_2 . COOH)_2$. Bildet sich beim Behandeln der freien Thioglycolsäure mit Quecksilberoxyd, besser beim Versetzen der kalten Lösung des Kaliumsalzes mit Quecksilberchlorid; sie krystallisirt in langen feinen baumwolleähnlichen Nadeln oder kurzen flachen Prismen, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in siedendem oder in Alkohol leicht löslich sind. Sie giebt mit den meisten Metallen, die Alkalien ausgenommen, schwer lösliche oft krystallisirte Salze. Aluminiumsalz $Hg_6(SC_2H_2O_2)_{12} . Al_2H_6$, verästelte mikroskopische Prismen. Bariumsalz $Hg_2(SC_2H_2O_2)_4 . H_2Ba$, dem vorigen ähnlich. Bleisalz $Hg(SC_2H_2O_2) . Pb$, amorpher Niederschlag. Mangansalz $Hg_2(SC_2H_2O_2) . H_2Mn$, mikroskopische Krystalle. Quecksilbersalz $Hg(SC_2H_2O_2) . Hg$, amorpher oder undeutlich krystallisirter Niederschlag. Silbersalz $Hg(SC_2H_2O_2) . Ag_2$, weisser amorpher Niederschlag [11]).

Wismuththioglycolsäure $Bi(SC_2H_2O_2)_3 . H_3$. Weiche gelbe Masse, die bald hart und spröde wird, und schon zwischen 30^0 und 35^0 schmilzt [11]).

Silberthioglycolsäure. Ist auch nur als Silbersalz $Ag . SC_2H_2O_2 . Ag$ bekannt, weisse vollständig amorphe Masse, in Essigsäure wie in kalter Salpetersäure völlig unlöslich [11]).

Aethylester $[C_2H_2(SH)O_2] . C_2H_5$. Durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen und mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzten Lösung und Fällen mit Wasser dargestellt, ist ein farbloses widerlich riechendes Oel, das bei 155^0 zu sieden beginnt, aber dabei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff theilweise in Thiodiglycolsäureäther zersetzt wird [11]). Mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid entsteht ein weisser Niederschlag von chlorquecksilbermercaptoessigsaurem Aethyl $(C_2H_5)OOC . CH_2SHgCl$ [2]). Derselbe löst sich in einer alkoholischen Lösung von Mercaptoessigsäureäthylester auf, und scheidet sich beim Erkalten als quecksilbermercaptoessigsaures Aethyl $Hg(SCH_2 . COOC_2H_5)_2$ in langen dünnen, bei $56{,}5^0$ schmelzenden, in heissem Alkohol sehr leicht löslichen Krystallen wieder aus [2]). Eine Natriumverbindung $NaS . C_2H_2O_2 . C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Aethylester als ein amorpher Niederschlag [11]).

Hydrosulfacetamid $C_2H_5NOS = CH_2(SH).CONH_2$ entsteht nach E. Schulze[3]) neben Sulfacetamid wahrscheinlich, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine alkoholische mit Ammoniak versetzte Lösung von Chloracetamid eingeleitet wird. Leicht lösliche, in Prismen krystallisirende Verbindung.

Aethylsulfacetsäure $C_4H_8SO_2 = CH_2(SC_2H_5).COOH$. Der Aethylester dieser Säure wurde im unreinen Zustande zuerst von Erlenmeyer u. Lisenko[4]) bei der Einwirkung von Monochloressigäther auf Natriummercaptid, später von Blomstrand[5]) und Claesson[6]) auf dieselbe Weise rein dargestellt. Durch Erhitzen desselben mit Barytwasser in zugeschmolzenen Röhren, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure[6]).

Unkrystallisirbares Oel, nicht unzersetzt flüchtig, kann aber mit Wasserdämpfen destillirt werden. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser[6]). Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, sie vertragen keine sehr hohe Temperatur; von Salpetersäure werden sie oxydirt, von übermangansaurem Kali in äthylsulfonacetsaure Salze (s. unten) übergeführt. Mit Eisensalzen geben sie einen zähen braunen Niederschlag[6]).

Bariumsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Ba$. Strahlenförmig vereinigte Nadeln.

Bleisalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Pb$. Zähe unkrystallisirbare Masse.

Cadmiumsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Cd + H_2O$. Bei 85° schmelzende Prismen, dabei ihr Krystallwasser verlierend, weniger löslich als die meisten anderen Salze.

Calciumsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Ca$. Gleicht dem Bariumsalz.

Kaliumsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2].K$. Zerfliessliche, in Alkohol wenig lösliche Krystallkrusten.

Kobaltsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Co + 2H_2O$. Kleine violettrothe sehr lösliche Prismen.

Mangansalz gleicht dem Cadmiumsalz.

Magnesiumsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Mg + 3H_2O$. Krystallinische Masse.

Nickelsalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Ni + 2H_2O$. Grünliche, sehr lösliche Prismen.

Silbersalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2].Ag + H_2O$. Krystallinischer, über Schwefelsäure kein Wasser verlierender Niederschlag.

Zinksalz $[C_2H_2(C_2H_5S)O_2]_2.Zn + 2H_2O$. Krystallinische Masse[6]).

Aethylester $C_2H_2(C_2H_5S)O_2.C_2H_5$. Wie oben beschrieben oder durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumthioglycolsäureäther $NaS.C_2H_2O_2.C_2H_5$[11]) erhalten, bildet eine gelbe, ätherisch riechende Flüssigkeit ohne constanten Siedepunkt[4]), ein stark lichtbrechendes und riechendes Oel vom Siedepunkt 187° bis 186°, spec. Gew. 1,0469 bei 4°[6]) [nach Claesson[6]) haben die abweichenden Angaben von Erlenmeyer u. Lisenko ihren Grund in der Anwendung höher chlorirter Essigsäuren, oder darin, dass das angewandte Mercaptid durch den Sauerstoff der Luft zersetzt war]. Jod ist ohne Einwirkung auf denselben. Brom giebt eine lebhafte Reaction; Phosphorpentachlorid giebt neben Phosphorchlorür verschiedene schwefelhaltige noch nicht näher untersuchte Producte[4]). Ammoniak verwandelt ihn in Aethylsulfacetamid. Mit Jodäthyl auf 120° erhitzt entsteht Aethyldiäthylsulfinjodüracetat $(C_2H_5)_2JSCH_2.COOC_2H_5$, welches beim Verdunsten im Vacuum als gelbliche Krystallmasse hinterbleibt, und beim Schütteln mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung giebt[6]) (s. S. 96).

Aethylsulfacetamid $CH_2(C_2H_5S).CONH_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf äthylsulfacetsaures Aethyl. Dünne lange Prismen vom Schmelzpunkt 44°, leicht in Wasser und Alkohol löslich, nicht unzersetzt flüchtig[6]).

Amylsulfacetsäure $CH_2(C_5H_{11}S).COOH$. Wird wie die Aethylsulfacetsäure aus ihrem Aethylester dargestellt, die freie Säure ist noch nicht näher untersucht. Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze wenig löslich.

Das Bleisalz ist leicht schmelzbar; das Cadmium- und Zinksalz sind weisse Niederschläge; Kupfersalz krystallisirt in feinen Nadeln.

Der Aethylester $CH_2(C_5H_{11}S).COOC_2H_5$ siedet bei 230° und hat bei 4° das specif. Gewicht 0,9797[6]).

Phenylsulfacetsäure $CH_2(C_6H_5S).COOH$. Wird aus dem Aethylester, der analog dem der Aethylsulfacetsäure durch Versetzen von Monochloressigäther mit Natriumphenylmercaptid gewonnen wird, durch Zusatz von alkoholischem Kali und Zersetzen des krystallinisch sich abscheidenden Kaliumsalzes mit Salzsäure dargestellt[6]). Aus concentrirter Lösung scheidet sich die freie Säure als ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt, aus verdünnter heisser Lösung in dünnen zerbrechlichen Tafeln aus; sie schmilzt bei 43,5° und erstarrt wieder bei 28°, ist nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen flüchtig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, in

kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie nicht zersetzt. Ihre Salze sind meistens in Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich; sie können mit Ausnahme des Kupfersalzes ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden, bei 200° aber tritt Schwärzung ein [6]).

Ammoniumsalz $C_2H_2(C_6H_5S)O_2 . NH_4$. Krystallinische, über 100° unter Zersetzung schmelzende Krystallkrusten.

Bariumsalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Ba$. Feine Nadeln, in heissem Wasser ziemlich löslich.

Bleisalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Pb$. Amorpher bald erhärtender Niederschlag, der schon bei 60° schmilzt.

Cadmiumsalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Cd + H_2O$. Glänzende Schuppen.

Calciumsalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Ca$. Aggregate schiefer Tafeln.

Kaliumsalz $C_2H_2(C_6H_5S)O_2 . K$. Dünne seideglänzende Nadeln, in heissem Wasser ziemlich löslich, weder durch Kochen noch Schmelzen mit Kali zersetzbar.

Kupfersalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Cu$. Schön grüner amorpher Niederschlag, sehr veränderlich. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird es zähe, beim Erwärmen mit Wasser giebt es theerartige Massen und verwandelt sich in ein basisches Salz. Das neutrale Salz löst sich leicht in Ammoniak, die Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuum blaue Prismen.

Magnesiumsalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Mg + 3H_2O$. Glänzende Schuppen.

Mangansalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Mn + 5H_2O$. Voluminöse, aus schiefen Tafeln gebildete Masse.

Natriumsalz $C_2H_2(C_6H_5S)O_2 . Na$. Aus Warzen zusammengesetzte Krusten.

Silbersalz $C_2H_2(C_6H_5S)O_2 . Ag$. Weisser Niederschlag.

Zinksalz $[C_2H_2(C_6H_5S)O_2]_2 . Zn + 2H_2O$. Lange seideglänzende strahlenförmig vereinigte Nadeln.

Das Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Kobalt-, Nickelsalz sind amorphe Niederschläge [6]).

Aethylester $C_2H_2(C_6H_5S).COOC_2H_5$. In reinem Zustande eine süsslich aromatische nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung bei 276° bis 278° siedet; specif. Gewicht bei $4^0 = 1{,}136$, bei $15^0 = 1{,}1269$ [6]).

Phenylsulfacetamid $CH_2(C_6H_5S).CONH_2$. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf den entsprechenden Ester, krystallisirt aus Alkohol in kleinen bei 104° schmelzenden Tafeln, die leicht in Alkohol, weniger in Wasser, sehr wenig in Aether löslich sind [6]).

Bromphenylsulfacetsäure $CH_2(C_6H_4BrS).COOH$. Der Aethylester entsteht leicht durch Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von Phenylsulfacetsäureäthylester in Schwefelkohlenstoff. Aus diesem lässt sich durch Zusatz von alkoholischem Kali das Kaliumsalz und aus diesem durch Salzsäure die freie Säure erhalten. Glänzende, bei 112° schmelzende, wenig lösliche Nadeln [6]).

Aethylsulfonacetsäure $C_2H_5SO_2CH_2 . COOH$. Bildet sich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Salz der Aethylsulfacetsäure (s. oben), indem der Schwefel ohne Zersetzung des Ganzen zu SO_2 oxydirt wird [6]).

Die freie Säure, aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und im Vacuum concentrirt, bildet eine dicke unkrystallisirbare Flüssigkeit, die sich wie auch die meisten Salze derselben leicht in Wasser löst [6]).

Bariumsalz $(C_2H_5SO_2 . C_2H_2O_2)_2 . Ba$. Bildet kleine Warzen.

Bleisalz. Kleine sehr lösliche Tafeln.

Kaliumsalz $(C_2H_5SO_2) . C_2H_2O_2 . K$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen sehr hygroskopischen Tafeln.

Kupfersalz $[(C_2H_5SO_2) . C_2H_2O_2]_2 . Cu + 2H_2O$. Ziemlich grosse bläuliche Tafeln, die bei 140° wasserfrei werden.

Silbersalz. Kleine Nadeln. Zinksalz. Ziemlich lösliche Krystalle [6]).

Phenylsulfonacetsäure $C_6H_5SO_2 . CH_2 . COOH$. In ähnlicher Weise wie die Aethylsulfonacetsäure erhalten, wird aus der concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes als ein bald erstarrendes Oel abgeschieden. Bildet aus Wasser umkrystallisirt kleine monokline Prismen, die bei 109° schmelzen, stark sauer schmecken, und in Alkohol und Aether leicht löslich sind [6]). Ihre Salze sind löslicher als die der Phenylacetsäure; das Kalium- und Zinksalz sogar zerfliesslich.

Kupfersalz $[(C_6H_5SO_2) . C_2H_2O_2]_2 . Cu + 2H_2O$. Bildet kleine grüne, ziemlich lösliche Tafeln [6]).

Silbersalz $(C_6H_5SO_2) . C_2H_2O_2 . Ag$. Krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Nadeln [6]).

Phenylsulfinacetsäure $C_6H_5SO.CH_2.COOH$. Entsteht aus den phenylsulfacetsauren Salzen bei Anwendung der halben Menge von übermangansaurem Kali [6]). Farblose bei 74° schmelzende Krystalle.

Das Kupfersalz ist ein grünlicher amorpher Niederschlag [6]).

Monosulfacetsäure, Thiodiglycolsäure $C_4H_6SO_4 = (COOH).CH_2.S.CH_2(COOH)$. Wurde zuerst von E. Schulze [3]) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf monochloressigsaures Ammoniak oder durch Kochen seines Amids (s. unten) mit Barytwasser, Fällen des Bariumsalzes mit essigsaurem Blei und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhalten. Auch bei der Einwirkung von Kalium oder Natriumsulfhydrat auf Chloressigsäureester werden zuweilen ölige Körper erhalten, welche nach Wislicenus [2]) der Aethylester derselben $C_8H_{14}SO_4$, nach Heintz und Lossen [7]) Aethylthiodiglycolsäure $C_6H_{10}SO_4$ sind, und durch Kochen mit Alkalien leicht in Salze der Monosulfacetsäure übergeführt werden können.

Grosse luftbeständige dünne rhombische Tafeln, welche bei 129° [3]), 126° [2]) schmelzen, und beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Sie gebraucht 2,37 Thle. Wasser von 18°, ist auch in Alkohol löslich [3]). Rauchende Salzsäure greift sie selbst bei 180° nicht an; Jodwasserstoffsäure reducirt sie leicht zu Essigsäure [8]); Phosphorpentachlorid bildet ein farbloses nicht rein zu erhaltendes Chlorid. Ihre leicht krystallisirbaren Salze sind mit Ausnahme des Blei-, Quecksilber- [10]) und Silbersalzes [3]) meistens leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Alkohol, sie sind viel beständiger als die Salze der Hydrosulfacetsäure.

Ammoniumsalz. Saures $(C_4H_4SO_4)H.NH_4$ [8]). Krystallisirt in octaëdrischen, häufig prismatisch verzerrten Krystallen. Das wasserfreie Salz hinterlässt beim Erhitzen ein Imid.

Bariumsalz, wasserfrei $(C_4H_4SO_4).Ba$ [3]). Bildet schwer lösliche Krystallkrusten. Ein wasserhaltiges Salz $(C_4H_4SO_4).Ba + 5H_2O$ [8]) [9]) entsteht bei längerer Berührung des wasserfreien Salzes mit der Mutterlauge in luftbeständigen Prismen, welche in heissem Wasser undurchsichtig und wasserfrei werden.

Bleisalz. Neutrales $(C_4H_4SO_4).Pb$. Krystallinisch, in heissem Wasser und verdünnter Salpetersäure löslich [3]). Zersetzt sich mit Wasser erst bei 150° [8]).

Basisches $(C_4H_4SO_4).Pb + PbO$. Entsteht beim Vermischen des Ammonsalzes mit Bleiessig in der Siedhitze als weisses Krystallpulver [3]).

Calciumsalz $(C_4H_4SO_4).Ca$. Wurde [10]) bei der Einwirkung von frisch bereitetem Calciumsulfhydrat auf Monochloressigsäure in Krystallen erhalten. Es löst sich in 48,6 Thln. Wasser von 21°, etwas leichter in kochendem [10]).

Kaliumsalz. Neutrales $(C_4H_4SO_4).K_2 + H_2O$. Dünne Nadeln [2]), breite farblose Prismen, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren [3]).

Saures $(C_4H_4SO_4).HK$. Schwerer löslich, luftbeständig und wasserfrei [3]).

Kupfersalz wird beim Versetzen einer mässig concentrirten Lösung des Ammonsalzes mit Kupfersulfat als bläulichweisser krystallinischer Niederschlag $(C_4H_4SO_4).Cu + H_2O$ erhalten, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in blaue körnige Krystalle des wasserfreien Salzes [8]) verwandelt.

Quecksilbersalz entsteht auf Zusatz von Quecksilberchlorid aus dem Calciumsalz als weisser, auch beim Kochen mit Wasser unlöslicher Niederschlag [10]).

Silbersalz $(C_4H_4SO_4).Ag_2$. Weisser flockiger Niederschlag [3]), in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich, schwärzt sich beim Kochen mit Wasser erst auf Zusatz von etwas Ammoniak [10]).

Zinksalz $(C_4H_4SO_4).Zn + 4H_2O$. Schwer lösliche rhombische Tafeln [3]).

Aethylester. Neutraler $(C_4H_4SO_4).(C_2H_5)_2$. Wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff erhalten [3]), und bildet sich auch zuweilen bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat oder Schwefelammonium auf Monochloressigsäureester [2]). Farblose, in Wasser unlösliche, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, siedet zwischen 240° bis 250° [3]), 267° bis 268° [2]). Mit Ammoniak bildet er Monosulfacetamid, durch Natronlauge, Bleioxyd oder arsenige Säure lässt er sich nicht entschwefeln [9]).

Saurer $(C_4H_4SO_4)H.C_2H_5$ soll [7]) bei der Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf Monochloressigester als ein bei 260° siedendes Oel auftreten.

Sulfacetamid $C_4H_8N_2SO_2 = (NH_2)OC.CH_2.S.CH_2.CONH_2$. Wurde [3]) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Chloracetamid dargestellt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet kleine meist weisse oder porzellanartige Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen und sich dann unter Entwickelung des Geruchs nach Schwefelammonium zersetzen. Durch Kochen mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz der Sulfacetsäure [3]).

Sulfacetimid ($C_4H_4SO_2$).NH [8]). Entsteht durch Erhitzen des wasserfreien sauren Ammoniumsalzes. Durch Thierkohle entfärbt, krystallisirt es in dünnen prismatischen Nadeln oder Blättchen. Es schmilzt bei 128° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt, ist schwer löslich in kaltem Wasser und giebt mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag von Silbersulfacetimid ($C_4H_4SO_2$). NAg. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ammoniak und sulfacetsauren Baryt, in der Kälte löst es sich zu sulfacetaminsaurem Baryt [8]).

Sulfacetaminsäure, Thiodiglycolaminsäure $C_4H_7NSO_3$ = (COOH) . CH_2 . S . CH_2CONH_2. Entsteht durch Einwirkung von Barytwasser auf Sulfacetimid in der Kälte und vorsichtiges Zersetzen des entstandenen Bariumsalzes mit Schwefelsäure, oder durch mehrtägiges vorsichtiges Erhitzen des sauren Ammoniumsulfacetats [8]).

Farblose luftbeständige Prismen, welche bei 125° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe in das Imid übergehen; schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Bariumsalz $(C_4H_6NSO_3)_2$. Ba + H_2O. Schiesst über Schwefelsäure entweder in Nadeln an, oder trocknet zu einer gummiartigen Masse ein [8]).

Bleisalz. Gleichfalls sehr leicht löslich.

Calciumsalz $(C_4H_6NSO_3)_2$. Ca + H_2O. Gummiartig oder aus syrupdicker Lösung in kleinen Nadeln krystallisirend.

Silbersalz ($C_4H_6NSO_3$) . Ag. Aus Wasser krystallisirbar [8]).

6. Sulfoessigsäure.

Essigschwefelsäure, Schwefelessigsäure $C_2H_4SO_5$=$CH_2(SO_3H)$.COOH. Wurde 1842 von Melsens [1]) entdeckt, als er die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf Eisessig einwirken liess; sie bildet sich auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Essigsäure [1]), oder auf Acetamid und Acetonitril [2]), beim Erhitzen von Essigsäure mit Chlorschwefelsäure $SO_2(OH)Cl$ auf 140° [8]), bei der Oxydation der Mercaptoessigsäure, Rhodanessigsäure und anderer schwefelhaltiger Substitutionsproducte der Essigsäure mit verdünnter Salpetersäure [3]), sowie auch beim Kochen der Monochloressigsäure mit neutralem schwefligsauren Natron [4]).

Die reine Säure erhält man am besten, wenn man das bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Nordhäuser Vitriolöl auf Essigsäure unter Abkühlung erhaltene Rohproduct nach mehrtägiger Digestion bei 60° bis 70° mit viel Wasser verdünnt, und die Lösung mit kohlensaurem Baryt oder Blei unter Erhitzen sättigt, dann vom schwefelsauren Baryt oder Blei heiss abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten essigschwefelsaures Salz abscheidet. Das reine Bariumsalz wird durch Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das saure Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft. Es bildet sich zunächst eine syrupartige Masse, die später zu durchsichtigen Nadeln oder seideglänzenden Krystallen erstarrt.

Die sehr zerfliesslichen und sauer schmeckenden Krystalle enthalten noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, nach längerem Verweilen über Phosphorsäure, indem sie undurchsichtig werden, nur noch 1 Mol. Wasser; sie schmelzen bei 62° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, längere Zeit auf 100° erhitzt, verliert sie ihre Krystallisirbarkeit, bei 160° färbt sie sich braun und entwickelt den Geruch nach Caramel, bei 200° verkohlt sie [1]). Die verdünnte wässerige Lösung lässt sich ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen, beim Abdampfen an der Luft zersetzt sie sich jedoch unter Bräunung. Durch wasserfreie Schwefelsäure wird sie in Disulfometholsäure übergeführt [2]).

Die Sulfoessigsäure ist eine starke zweibasische Säure, von der bis jetzt nur die neutralen Salze von der allgemeinen Formel $CH_2(SO_3M)$. COOM dargestellt sind. Die freie Säure fällt nicht Eisenoxyd- und -oxydulsalze, neutrale Bleisalze, Silber-, Quecksilber- und Kalksalze; eine concentrirte Lösung der freien Säure fällt Barytsalze nicht sogleich, nach einiger Zeit scheidet sich aber krystallinisches Salz ab. Die Sulfoacetate sind meistens unlöslich in Alkohol und werden daher

---

Sulfoessigsäure: [1]) Melsens, Ann. ch. phys. [3] *5*, p. 392; *10*, p. 370; Ann. Ch. Pharm. *44*, S. 97; *52*, S. 275. — [2]) Buckton u. Hofmann, Ann. Ch. Pharm. *100*, S. 141. — [3]) Carius, Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 52. — [4]) Collmann, Ann. Ch. Pharm. *148*, S. 101; Jahresber. 1868, S. 588. — [5]) Vogt, Ann. Ch. Pharm. *119*, S. 153; Jahresber. 1861, S. 633. — [6]) Siemens, Dt. chem. Ges. 1873, S. 659; Jahresber 1873, S. 653. — [7]) Rathke, Ann. Ch. Pharm. *161*, S. 166; Jahresber. 1872, S. 580. — [8]) Baumstark, Ann. Ch. Pharm. *140*, S. 75; Jahresber. 1866, S. 284. — [9]) Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 165; Jahresber. 1864, S. 326.

aus ihrer wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt. Beim Erhitzen verlieren sie zuerst das etwa vorhandene Krystallwasser ohne zu schmelzen, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie Kohlensäure und schweflige Säure und hinterlassen gewöhnlich Metallsulfat. Auch durch concentrirte Schwefelsäure werden sie unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure zersetzt.

Bariumsalz $[C_2H_2(SO_3)O_2] . Ba + H_2O$. Krystallisirt beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung in schuppigen Krystallen von obigem Wassergehalt, beim Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen undurchsichtigen als Krystallrinde oder als perlmutterglänzendes Pulver sich abscheidenden Krystallen mit $1\frac{1}{2} H_2O$, welches es erst beim Erhitzen auf 250^0 vollständig verliert. Einmal krystallisirt löst es sich nur schwierig in Wasser [1]).

Bleisalz $[C_2H_2(SO_3)O_2] . Pb + H_2O$. Kleine kurze durchsichtige strahlenförmig, oder undurchsichtige warzenförmig vereinigte Krystallnadeln, die bei 130^0 ihr Krystallwasser verlieren [1]).

Kaliumsalz $[C_2H_2(SO_3)O_2] . K_2 + H_2O$. Kleine harte leicht zu pulvernde Krystalle [1]).

Silbersalz $[C_2H_2(SO_3)O_2] . Ag_2 + H_2O$. Durch Digestion der wässerigen Lösung der freien Säure mit Silberoxyd und Abdampfen dargestellt, krystallisirt beim Erkalten in durchsichtigen plattgedrückten zweiseitig zugespitzten Prismen, die häufig mit perlmutterglänzenden Blättchen vermengt sind. Es verliert sein Krystallwasser langsam an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 100^0, am Licht schwärzt es sich langsam [1]). Die wässerige Lösung löst beim Kochen mit Silberoxyd noch davon auf und nimmt alkalische Reaction an, beim Erkalten scheidet sich neben den gewöhnlichen Krystallen noch ein schwarzes Pulver ab. Vertheilt man das Silbersalz in Alkohol und leitet einen trocknen Strom von Salzsäure ein, so scheidet sich Chlorsilber ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum

Aetheressigschwefelsäure $C_2H_2(SO_5)H . C_2H_5$ als syrupartigen Rückstand von gewürzhaft ätherischem Geruch und stark saurer Reaction. Beim Sättigen der verdünnten Lösung derselben mit kohlensaurem Silber und Verdunsten im Vacuum erhält man neben wenig schwefelessigsaurem Silber eine warzenförmige Krystallmasse, die beim Trocknen zu perlmutterglänzenden blätterigen Krystallen des Silbersalzes $C_2H_2(SO_5)C_2H_5 . Ag$ zerfällt. Die Krystalle sind zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmelzen bei 100^0 und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch; sie schwärzen sich allmälig am Licht.

Ueber das Chlorid der Sulfoessigsäure $CH_2(SO_2Cl) . COCl$ liegt nur eine ältere Angabe [5]) vor, nach welcher dasselbe durch Reduction in Thiacetsäure übergeführt werden soll. Nach neueren Versuchen [6]) entsteht beim gelinden Erwärmen der Sulfoessigsäure mit Phosphorpentachlorid neben Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid

Monochlorsulfoacetylchlorid $CHCl(SO_2Cl) . COCl$, welches durch Destillation im Vacuum als eine farblose, schwach rauchende, bei 645 mm Druck, zwischen 130^0 bis 135^0 siedende Flüssigkeit erhalten, und durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Hydrosulfacetsäure übergeführt wird. Doch ist es noch unentschieden, ob nicht ein Gemenge mehrerer Chloride ausser dem obigen noch $CCl_2(SO_2Cl) . COCl$ und $CH_2(SO_2Cl) . COCl$ gleichzeitig erhalten wird. Dafür spricht namentlich das auffallende Verhalten gegen Wasser, mit dem es zusammengebracht unter Entwickelung von Kohlensäure festes Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3 . SO_2Cl$ bildet.

Monochlorsulfoessigsäure. Das Kaliumsalz dieser Säure $CHCl(SO_3K) . COOK + 1\frac{1}{2} H_2O$ wurde von Rathke [7]) bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Trichloressigsäure erhalten. Man trägt in eine zum Sieden erhitzte Lösung von Kaliumsulfit (K_2SO_3) Trichloressigsäure ein, und kocht so lange bis kein Geruch nach Chloroform mehr auftritt, beseitigt durch Krystallisation den grössten Theil des schwefelsauren und unterschwefligsauren Salzes, zersetzt den Rest des ersteren und des schwefligsauren Salzes mit Barytwasser, leitet Kohlensäure ein, filtrirt und neutralisirt mit Essigsäure. Beim Verdunsten erhält man schön ausgebildete Quadratoctaëder mit vorherrschender Basisfläche, welche erst über 100^0 ihr Krystallwasser verlieren. Durch Behandeln mit Alkalien wird es nicht zersetzt, dagegen theilweise durch Kochen der wässerigen Lösung unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Kochen mit Kaliumsulfit wird etwas Chlorkalium gebildet, doch konnte keine neue Verbindung isolirt werden.

Eine eigenthümliche *Sulfosäure* von der Zusammensetzung $C_2H_6SO_7$ (?) entsteht [8]) bei der Einwirkung von Chlorschwefelsäure $SO_2(OH)Cl$ auf Essigsäureanhydrid. Die entstehende braune Masse wird mit Bleicarbonat neutralisirt, und

aus dem Bleisalz die freie Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, welche beim Eindampfen als dicker Syrup zurückbleibt, der im Vacuum zu einer krystallinischen harten, sehr zerfliesslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Masse erstarrt.

Bariumsalz $C_2H_4SO_7 . Ba$. Warzenförmig verwachsene sechsseitige Tafeln und Krusten.

Bleisalz $C_2H_4SO_7 . Pb$. Weisse säulenförmige Krystalle.

Kaliumsalz $C_2H_4SO_7 . K_2$. In Wasser leicht löslich, wird durch Alkohol körnig gefällt.

Natriumsalz $C_2H_4SO_7 . Na_2$. Aus Wasser in Krusten, aus Alkohol in concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirbar.

Silbersalz $C_2H_4SO_7 . Ag_2$ scheidet sich aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung der freien Säure in grossen dünnen Blättern aus, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Eine mit der Sulfoessigsäure isomere (?) ebenfalls zweibasische Säure

Acetschwefelsäure $C_2H_4SO_5$ wurde von Carius und Kämmerer[9]) beim Erhitzen von 1 Mol. Ag_2SO_4 mit 2 Mol. Acetylchlorür und Behandeln der Masse mit Wasser erhalten, indem wahrscheinlich zunächst Schwefelsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid entstehen.

Die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure ist eine zähe, beim Kochen der wässerigen Lösung allmälig in Essigsäure und Schwefelsäure zerfallende Flüssigkeit. Mit Phosphorpentachlorid entsteht zunächst das bei 150° siedende Chlorid $(C_2H_2SO_3) . Cl_2$ und dann als Endproduct Chlorsulfuryl SO_2Cl_2 und Chloracetylchlorid $C_2H_2Cl_2O$.

Bariumsalz $(C_2H_2SO_5) . Ba + H_2O$. Harte grade rhombische Säulen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Kaliumsalz $(C_2H_2SO_5) . K_2 . H_2O$. Leicht lösliche Nadeln oder kurze Prismen.

Ueber eine durch Einwirkung von Silbersulfat auf Chloressigsäure entstehende schwefelhaltige Säure s. S. 100.

In ähnlicher Weise wurde von Carius und Kämmerer[9])

Acetophosphorsäure, wahrscheinlich Diacetophosphorsäure $PO_7C_4H_9 = PO_4(CH_2 . COOH)_2H$ (?) bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf phosphorsaures Silber und Behandeln der Masse mit Wasser, Ueberführen in das lösliche Calciumsalz, Fällen mit Bleiacetat und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als zähe, beim Kochen in Phosphorsäure und Essigsäure zerfallende Flüsigkeit erhalten. Es ist eine dreibasische Säure.

Bariumsalz. In Wasser löslich.

Calciumsalz $(C_4H_6PO_7) . HCa . 3H_2O$. Luftbeständige strahlig vereinigte Nadeln und Säulen.

7. Sulfocyanessigsäure.

Rhodanessigsäure $C_3H_3NSO_2 = CH_2(S-C\equiv N) . COOH$. Der Aethylester der Säure wurde 1865 von Heintz[1]) durch Einwirkung von Rhodankalium auf monochloressigsaures Aethyl und durch Zersetzen des Esters mit heisser Salzsäure, wie er glaubte die freie Säure erhalten. Wie Claesson[2]) gezeigt, wird bei dieser Zersetzung die isomere Senfölessigsäure gebildet (s. u.). Die wahre Rhodanessigsäure entsteht durch Einwirkung von krystallisirtem Rhodankalium auf eine concentrirte und mit Natriumbicarbonat neutralisirte Lösung von Monochloressigsäure[2]). Nach einiger Zeit erstarrt die Lösung zu einer festen Masse, aus welcher nach Entfernung der Mutterlauge die rhodanessigsauren Salze mittelst siedendem Alkohol ausgezogen werden, die dann beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisiren. Zur Darstellung der freien Säure versetzt man die abgekühlte Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure und extrahirt unmittelbar danach mit Aether[2]). Sie ist ein unkrystallisirbares farb- und geruchloses Oel, das bei gelindem Erwärmen in einen porzellanartigen, auch in siedendem Wasser schwer löslichen, und daraus in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden Körper, wahrscheinlich eine polymere Modification derselben, übergeht. Durch Brom und Salpetersäure wird sie zu Sulfoessigsäure oxydirt[2]). Alkoholisches Kali, leichter noch Salze von Silber, Quecksilber oder Kupfer führen sie in thioglycolsaures Kali über.

Sulfocyanessigsäure: [1]) Heintz, Ann. Ch. Pharm. *136*, S. 223; Jahresber. 1865, S. 346. — [2]) Claesson, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1346. — [3]) Volhard, J. pr. Chem. [2] *9*, S. 6; Jahresber. 1874, S. 812.

Mit Blei-, Nickel- und Cadmiumsalzen tritt diese Reaction erst bei längerem Stehen ein. Mit Kupfersalzen entsteht nach einiger Zeit ein amorpher schwarzer Niederschlag von thioglycolsaurem Kupferoxydul ($C_2H_2O_2S$) . Cu_2, eine für die Rhodanessigsäure besonders charakteristische Reaction [2]).

Von ihren Salzen können wegen dieses leichten Uebergangs in Thioglycolate (s. S. 107) nur wenige dargestellt werden.

Bariumsalz $[C_2H_2(CNS)O_2]_2$. Ba krystallisirt bei niedriger Temperatur in grossen schiefwinkligen Tafeln mit $4H_2O$, bei etwas höherer Temperatur in langen sechseckigen Prismen mit $1H_2O$ [2]).

Calciumsalz $[C_2H_2(CNS)O_2]_2$. Ca + $2H_2O$ krystallisirt in Tafeln.

Kaliumsalz $[C_2H_2(CNS)O_2]$. K + H_2O. Grosse dünne rhombische Tafeln, in Wasser leichter löslich als das Natriumsalz [2]).

Mangansalz $[C_2H_2(CNS)O_2]_2$. Mn + $2H_2O$ krystallisirt in Tafeln.

Natriumsalz $[C_2H_2(CNS)O_2]$. Na + H_2O. Viereckige, wohl ausgebildete Prismen, welche bei 100° unter Verlust des Wassers zu einem Pulver zerfallen; ist auch in siedendem Alkohol löslich [2]).

Der Aethylester $[C_2H_2(CNS)O_2]$. C_2H_5 bildet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Monochloressigsäureester mit Rhodankalium [1] [2]). Nach Abdestilliren des Alkohols kann er dem Rückstande durch Aether entzogen und durch Destillation im Vacuum [1]) oder mit Wasserdämpfen [2]) gereinigt werden.

Farbloses ziemlich dünnflüssiges Liquidum von schwachem Blausäuregeruch, der unter theilweiser Zersetzung gegen 220° [1]), bei 225° [2]) siedet, und ein specif. Gewicht von 1,174 besitzt. Er verbrennt mit leuchtender blau und blassroth gesäumter Flamme, und wirkt auf die Haut gebracht blasenziehend. Mit concentrirter heisser Salzsäure behandelt, löst er sich auf, indem Senfölessigsäure gebildet wird [2]); schwache Salzsäure liefert vorzugsweise Carbaminthioglycolsäure [2]). Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in schwefelsaures Ammon unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von Kohle [1]). Verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure bildet vorzugsweise Thioglycolsäure [1]), auch hier geht die Bildung von Carbaminthioglycolsäure voraus [2]).

Pseudosulfocyanessigsaures Aethyl $C_5H_7NSO_2$. Ist in dem bei der Einwirkung des Rhodankaliums auf Monochloressigester entstehenden nicht flüchtigen Rückstand enthalten [1]). Durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren des ungelöst Bleibenden aus Alkohol gereinigt stellt es lange bei 80,5° schmelzende und bei 170° sublimirbare Nadeln dar. Säuren und wässerige Alkalien verändern es nicht, mit alkoholischem Kali entsteht ein in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz, aus dem sich ein unlösliches Bleisalz und daraus durch Schwefelwasserstoff eine in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Säure abscheiden lässt [1]).

Mit Jod- oder Bromäthyl auf 120° erhitzt, wird es vollkommen glatt in Jod- oder Bromessigester und Rhodanäthyl umgesetzt [2]).

Der Amyl- und Methylester gleichen demselben sehr, haben aber keinen so scharfen Geruch, der Amylester siedet bei 255° [2]).

Der Methylester, mit seinem gleichen Volumen gewöhnlicher verdünnter Salzsäure erhitzt, löst sich gegen 80° plötzlich unter starker Temperaturerhöhung und Kohlensäureentwickelung. Nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu Carbaminthioglycolsäuremethylester.

Die mit Rhodanessigsäure isomere *Senfölessigsäure* $CH_2(N{=}C{=}S)$. COOH wurde wie erwähnt von Heintz [1]) bei der Einwirkung starker Salzsäure auf den Rhodanessigsäureäthylester, und später von Volhard [3]) beim Kochen der wässerigen Lösung des salzsauren Glycolylsulfoharnstoffs (Sulfhydantoïns s. Hydantoïn) erhalten. Farblose rhombische Tafeln oder Pyramiden [2]), rechtwinkelige Blätter oder lange Nadeln [1]), schmilzt bei 125° bis 126°, und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen vollkommen unzersetzt; sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Salpetersäure oxydirt sie zu Schwefelsäure und Oxalsäure; Brom giebt neben Kohlensäure Bromessigsäure, Sulfoessigsäure und Schwefelsäure. Mit Alkalien erhitzt, wird sie langsam unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Sie ist eine schwache Säure; ihre Salze sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbersalzes in Wasser löslich, werden aber von mehr Wasser in die freie Säure und Basis zersetzt. Sie wird durch die Salze der Schwermetalle nicht so leicht in Thioglycolsäure und Kohlensäure zersetzt.

Bariumsalz $[C_2H_2(NCS)O_2]_2$. Ba + H_2O. Viereckige glänzende Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich [2]). Die Angabe von Heintz [1]), es sei unkrystallisirbar, hat wahrscheinlich in einer Verunreinigung mit Carbaminthioglycolsäure ihren Grund.

Kalium- und Natriumsalz krystallisiren wasserfrei aus der alkoholischen Lösung von Basis und Säure in Nadeln; sie sind in Wasser leicht löslich.

Quecksilberoxydsalz krystallisirt in schuppenartigen Massen; Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag. Wird eine Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt, so krystallisirt nach einiger Zeit oder sogleich beim Erhitzen eine Verbindung von silberthioglycolsaurem Ammon mit Silbernitrat $CH_2(SAg).CO_2NH_4 + AgNO_3$ in langen feinen Nadeln heraus.

Carbaminthioglycolsäure $CH_2(SCONH_2).COOH$. Bildet sich leicht, wenn ein rhodanessigsaures Salz mit Salzsäure versetzt wird [1]). Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt sie in ziemlich grossen rechtwinkeligen Tafeln oder rhombischen Prismen, vom Schmelzpunkt 132^0 bis 134^0, bei welcher Temperatur jedoch schon Zersetzung unter Gasentwickelung eintritt. Mit verdünnter Säure gekocht, geht sie in Thioglycolsäure über, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird viel Senfölessigsäure gebildet; von Salpetersäure wird sie zu Sulfoessigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure, von Brom zu Sulfoessigsäure oxydirt. Von den Salzen derjenigen Metalle, die sich leicht mit Schwefel vereinigen, wird sie noch leichter als die Rhodanessigsäure in Thioglycolsäure übergeführt. Silber- und Quecksilbersalze geben sogleich, Kupfersalze bei gelindem Erwärmen, Bleisalze nach einiger Zeit einen Niederschlag von Thioglycolat.

Bariumsalz. Dickflüssiger Syrup, der mit absolutem Alkohol behandelt in ein amorphes Pulver übergeht.

Calciumsalz $[C_2H_2(SCONH_2)O_2]_2.Ca + 2H_2O$. Feine Prismen.

Kaliumsalz $C_2H_2(SCONH_2).K$. Feine in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Der Aethylester, beim Kochen einer Lösung der freien Säure in Alkohol erhalten, bildet eine salbenähnliche, in Wasser lösliche Masse.

Der Methylester wird in ähnlicher Weise oder beim Zusatz von ziemlich concentrirter Schwefelsäure zu einer Auflösung von rhodanessigsaurem Kali in Methylalkohol erhalten. Glänzende zwischen 70^0 bis 80^0 schmelzende Schuppen, die in Aether schwer, in Wasser leicht löslich sind.

Mit Quecksilberchlorid entsteht Quecksilberthioglycolsäuremethylester; mit Methyljodür auf 110^0 erhitzt, wird Trimethylsulfinjodid und eine schwarze schmierige Masse nebst viel Jod gebildet.

Xanthogenessigsäure. Der Aethylester dieser Säure $CH_2(SCSOC_2H_5).COOC_2H_5$ wurde [1]) durch Einwirkung gleicher Theile Monochloressigäther und Kaliumxanthogenat als ein schweres gelbes ekelhaft nach Knoblauch und Schwefel riechendes Oel erhalten, das unter vermindertem (?) Druck bei 165^0 siedet.

8. Selenessigsäure.

Selenodiglycolsäure $Se(CH_2.COOH)_2$. Wurde von Schulze u. Ulrich [1]) bei der Einwirkung von Selenammonium auf eine alkoholische Lösung von monochloressigsaurem Ammon erhalten. Der entstehende aus dem Ammoniumsalz der Säure bestehende Niederschlag wird in Wasser gelöst, durch Kupfersulfat gefällt, und die Fällung mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in grossen farblosen Prismen, welche wasserfrei und luftbeständig sind.

Das Amid $Se(CH_2CONH_2)_2$ lässt sich leicht in ähnlicher Weise aus Monochloracetamid und Selenammonium erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, in Wasser ziemlich schwer löslichen Prismen.

II. Acetylverbindungen.

1. Essigsäure-Amide.

Acetamid, Acetoxylamid $C_2H_5ON = CH_3.CONH_2$. Von Dumas, Leblanc und Malaguti [1]) 1847 entdeckt. Es entsteht bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Essigäther, von Natriumacetat und von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak auf Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorür [2]); bei der trocknen Destillation von essigsaurem Ammoniak [3]) oder eines innigen Ge-

---

Xanthogenessigssäure: [1]) Dt. chem. Ges. 1875, S. 902; Jahresber. 1875, S. 511.

Selenessigsäure: [1]) Schulze u. Ulrich, Dt. chem. Ges. 1875, S. 773 Corresp.; Jahresber. 1875, S. 519.

Acetamid etc.: [1]) Compt. rend. *25*, p. 657; Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 334; Jahresber. 1847 u. 1848, S. 586. — [2]) Gerhardt, Ann. ch. phys. [3] *37*, p. 294; Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 68, 149. — [3]) Kündig, Ann. Ch. Pharm. *105*, S. 277; Jahresber. 1858, S. 313.

menges von Natriumacetat und Salmiak [4]), bei der Reaction von Kaliumamid auf Essigsäureanhydrid [5]), beim Erhitzen der Essigsäure mit Schwefelcyankalium [6]) neben Kohlenoxysulfid oder beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Schwefelcyanammonium neben Schwefelkohlenstoff und Ammoniak [7]); und beim Erhitzen von Acetonitril [9]) mit H_2O auf 180°.

Zu seiner Darstellung leitet man trocknes Ammoniakgas in Eisessig und destillirt; das über 190° Uebergehende ist fast reines Acetamid; durch nochmaliges Sättigen mit Ammoniak des unterhalb dieser Temperatur Uebergehenden können neue Mengen von Acetamid erhalten werden. Oder man mischt Essigäther mit starkem Ammoniak und erhitzt das Gemenge auf 120° bis 180°, oder lässt es mehrere Monate lang stehen.

Es bildet farblose Nadeln von Mäuseexcrementen ähnlichem Geruch, die bei 78° schmelzen und beim Erkalten in grossen strahligen Krystallen anschiessen. Sein specif. Gewicht 1,11 bis 1,13 bei mittlerer Temperatur [8]). Es siedet bei 222°, ist in Wasser und Alkohol leicht, in reinem Aether fast unlöslich. In den Organismus eingeführt wird es wieder unverändert im Harn abgeschieden [8]). Seine wässerige Lösung wird bei längerem Erhitzen in essigsaures Ammoniak übergeführt, rascher bei Gegenwart von freien Säuren oder Basen. Für sich erhitzt kann es hohe Temperaturen (bis zu 360°) ertragen, ohne dass sich Wasser abspaltet [9]). Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt wird Acetonitril neben etwas Blausäure und Essigsäure gebildet [11]). Rauchende Schwefelsäure führt es zuletzt in Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ über [11]). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht ein Gemenge von Salmiak und Diacetamid; nach Strecker [10]) ausserdem noch von salzsaurem Acetdiamin, was jedoch von Tawildarow [14]) nicht erhalten werden konnte. Phosphorpentachlorid wirkt auf reines Acetamid in

— [4]) Petersen, Ann. Ch. Pharm. *107*, S. 332; Jahresber. 1858, S. 313. — [5]) Baumert u. Landolt, Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 9. — [6]) Letts, Dt. chem. Ges. 1872, S. 669; Jahresber. 1872, S. 682. — [7]) Nencki u. Leppert, Dt. chem. Ges. 1873, S. 902; Jahresber. 1873, S. 296. — [8]) Bödecker, Jahresber. 1860, S. 17. — [9]) Engler, Ann. Ch. Pharm. *149*, S. 297; Jahresber. 1869, S. 615. — [10]) Strecker, Ann. Ch. Pharm. *103*, S. 321; Jahresber. 1857, S. 341. — [11]) Buckton u. Hofmann, Ann. Ch. Pharm. *100*, S. 129; Jahresber. 1856, S. 508. — [12]) Henke, Ann. Ch. Pharm. *106*, S. 272; Jahresber. 1858, S. 314. — [13]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1875, S. 304; Jahresber. 1875, S. 740; Mac' Ivor, Jahresber. 1875, S. 733. — [14]) Tawildarow, Dt. chem. Ges. 1872, S. 477; Jahresber. 1872, S. 692. — [15]) Ladenburg, Dt. chem. Ges. 1869, S. 271; Jahresber. 1869, S. 244. — [16]) Guareschi, Ann. Ch. Pharm. *171*, S. 140; Jahresber. 1873, S. 405. — [17]) E. Schmidt, J. pr. Chem. [2] *5*, S. 35; Jahresber. 1872, S. 691. — [18]) Schultzen u. Nencki, Dt. chem. Ges. 1869, S. 566; Jahresber. 1869, S. 811. — [19]) Jazukowitsch, Zeitschr. Chem. 1868, S. 79; Jahresber. 1868, S. 701. — [20]) Markownikoff, Chem. Centr. 1864, S. 415; Jahresber. 1863, S. 325. — [21]) Willm, Ann. ch. phys. [3] *49*, p. 97; Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 109. — [22]) Fischer u. Geuther, Zeitschr. Chem. 1864, S. 269; Jahresber. 1864, S. 316. — [23]) Cloëz, Compt. rend. *21*, p. 69, 373. — [24]) Malaguti, Compt. rend. *21*, p. 291; *22*, p. 853. — [25]) Cahours, Ann. ch. phys. [3] *19*, p. 352; Compt. rend. *23*, p. 924. — [26]) Wallach, Dt. chem. Ges. 1875, S. 305; Jahresber. 1875, S. 740. — [27]) Cèch u. Steiner, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1174; Jahresber. 1875, S. 509. — [28]) Perkin u. Duppa, Compt. rend. *50*, p. 1155; Ann. Ch. Pharm. *117*, S. 356; Jahresber. 1860, S. 317. — [29]) Roth, Ann. Ch. Pharm. *154*, S. 72; Jahresber. 1870, S. 623. — [30]) Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem. 1867, S. 574. — [31]) Gautier, Compt. rend. *67*, p. 1255; Ann. Ch. Pharm. *150*, S. 187; Jahresber. 1868, S. 632. — [32]) Linnemann, Jahresber. 1869, S. 603. — [33]) Wichelhaus, Dt. chem. Ges. 1870, S. 847; Jahresber. 1870, S. 787. — [34]) Wurtz, Compt. rend. *37*, p. 180; Ann. Ch. Pharm. *76*, S. 334; *80*, S. 314. — [35]) Wallach u. Hoffmann, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1572; Jahresber. 1875, S. 672. — [36]) Perkin u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *108*, S. 106; *110*, S. 115. — [37]) Schäffer, Dt. chem. Ges. 1871, S. 366; Jahresber. 1871, S. 551. — [38]) Menschutkin u. Jermolajew, Zeitschr. Chem. 1871, S. 5; Jahresber. 1871, S. 728. — [39]) Guareschi, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1436. — [40]) Beckurts u. Otto, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1591. — [41]) P. Meyer, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1152. — [42]) Cahours, Ann. ch. phys. [3] *67*, p. 129; Ann. Ch. Pharm. Suppl. *2*, S. 79. — [43]) Cloëz, Compt. rend. *53*, p. 1120; Ann. Ch. Pharm. *122*, S. 119; Jahresber. 1861, S. 369. — [44]) Weidel u. Gruber, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1148. — [45]) Ditscheiner, Ebend. 1877, S. 1149. — [46]) Michael, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1644. — [47]) Oppenheim u. Pfaff, Ebend. 1874, S. 623. — [48]) Bernthsen, Ebend. 1877, S. 38. — [49]) Wichelhaus, Ebend. 1870, S. 756. — [50]) Mulder, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1264; Maly, Ebend. 1877, S. 1853. — [51]) van't Hoff, Ebend. 1874, S. 1385. — [52]) Hepp, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1649.

der Kälte so gut wie gar nicht [13]), auf unreines sehr stürmisch ein unter Bildung von Acetonitril und Phosphorchlorür [12]). In Chloroform gelöst, wirken beide Körper leichter auf einander ein, die Chloroformlösung erhitzt sich bis zum Sieden, und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Acetamid aus; längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, entsteht ein flüssiges Gemenge von Acetonitril, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid [13]). Mit Chlorkohlenoxyd eine Stunde auf 50° erhitzt, bildet sich neben Kohlensäure und Salzsäure Diacetylharnstoff (s. Harnstoff) [17]); beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° tritt Umsetzung ein, jedoch erst bei 210° ist die Gasentwickelung beträchtlich, es bildet sich Schwefel, Wasserstoff, Kohlenoxysulfid, Kohlensäure, Blausäure und ein weder von Barytwasser, noch von Kupferchlorür absorbirbares Gas. Im Rückstand bleibt Schwefelcyanammonium [15]). Auch Blausäure wirkt bei 200° ein wahrscheinlich unter Bildung von Formacetamid NH (CHO) (C_2H_3O), indem bei der Destillation Kohlenoxyd beobachtet wird [31]). Mit Aldehyd, Chloral, Butylchloral, Bromal, Bittermandelöl, Anisaldehyd u. a. geht es meistens unter Wasseraustritt Verbindungen ein (s. unten). Mit Phenol erhitzt, entsteht Phenylacetat und Ammoniak [16]); mit Monochloressigsäure soll Acetursäure (?) (s. Glycocoll) sich bilden [19]).

Es verbindet sich mit starken Säuren und geht auch mit manchen schweren Metalloxyden salzähnliche Verbindungen ein.

Chlorwasserstoffsaures Acetamid $(C_2H_3O.NH_2)_2.HCl$ wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine gekühlte ätherweingeistige Lösung von Acetamid, bis dieselbe zu einer Krystallmasse erstarrt, oder beim Versetzen von geschmolzenem Acetamid mit Phosphoroxychlorid und Umkrystallisiren der gebildeten festen Masse aus heissem Weingeist dargestellt [10]). Lange speerförmige Nadeln von stark saurem Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und kann aus der alkoholischen Lösung durch letzteren grösstentheils ausgefällt werden. Seine Lösung in Alkohol zersetzt sich nach längerem Stehen unter Abscheidung von Salmiak, und auch Platinchlorid ruft besonders beim Erwärmen die Ausscheidung von Platinsalmiak hervor. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° bis 200° entsteht neben Chloracetyl, Acetonitril und Salmiak hauptsächlich Diacetamid und salzsaures Acetdiamin [10]).

Salpetersaures Acetamid $C_2H_3O.NH_2.HNO_3$ scheidet sich aus einer Lösung von Acetamid in kalter concentrirter Salpetersäure, beim freiwilligen Verdunsten in farblosen Krystallen ab, welche beim Erwärmen zuerst schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen [10]).

Quecksilberacetamid $(C_2H_3O.NH)_2.Hg$. Krystallisirtes Acetamid verflüssigt sich auf Zusatz von Quecksilberoxyd unter Temperaturerniedrigung [20]); die mit einem geringen Ueberschuss von letzterem erwärmte Lösung giebt beim Verdunsten weisse Krystallkrusten, die aus Weingeist in gut ausgebildeten sechsseitigen Prismen anschiessen. Schmelzpunkt 195°. Sie zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Sublimation von Acetamid. Aus der wässerigen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung nicht [20]), in alkoholischer [47]) und durch Schwefelammonium das Quecksilber vollständig gefällt; Weinsäure erzeugt einen voluminösen im Ueberschuss der Säure leicht löslichen Niederschlag; Ammoniak ruft nur eine Trübung, Kalihydrat erst beim Kochen die Abscheidung weisser Flocken hervor [10]). Zink und Cadmium scheiden metallisches Quecksilber ab, während die Lösung Acetamid enthält [10]). Natriumamalgam wirkt unter Bildung von Essigsäure und Ammoniak; Jodäthyl beim Erhitzen auf 100° unter Bildung einer nicht flüchtigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Alkalien eine flüchtige Base und einen aus Quecksilberjodid bestehenden Rückstand bildet, darauf ein. Jod und Sulfocarbanilid bilden grosse Mengen Acetamid zurück [47]); beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 100° entsteht Schwefelquecksilber, Kohlenoxysulfid, Acetonitril und Acetamid [47]).

Silberacetamid $C_2H_3O.NH.Ag$ scheidet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Silberoxyd in wässerigem Acetamid und Abdampfen der Lösung in weissen Krystallschuppen aus [10]).

Aethylacetamid $C_4H_9NO = CH_3.CONHC_2H_5$. Wurde von Wurtz [34]) beim Verdampfen einer Lösung von Essigäther in wässerigem Aethylamin, oder beim Erwärmen von Aethylcarbimid (s. Cyansäure) mit Essigsäurehydrat erhalten.

Farblose dickliche Flüssigkeit von 0,942 spec. Gew. bei 4,5°, siedet bei 205° [34]), 203° bis 204° [32]), löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Beim Kochen mit Alkalien giebt es Aethylamin und essigsaures Salz. Beim Schmelzen mit Chlorzink bildet es Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak [32]). Brom giebt noch nicht näher untersuchte Producte [46]). Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht ein braunrother Syrup, der sich mit Platinchlorid zu einem monoklinometrisch krystallisirenden Doppelsalz $(C_8H_{15}ClN_2HCl)_2PtCl_4$ verbin-

det[35]). Die freie Base $C_8H_{15}ClN_2$ bildet ein nicht unzersetzt destillirendes theerartig riechendes Oel, das beim Erwärmen mit festem Kalihydrat Salzsäure bildet und

Aethenyldiäthylamimid $C_6H_{14}N_2 = C_2H_3(NC_2H_5)(NHC_2H_5)$, eine wasserhelle ölige, bei 165° bis 168° siedende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, die meisten Metalloxyde fällende, Thonerde lösende Base übergeführt wird[35]).

Acediamin $C_2H_6N_2 = C_2H_3(NH)NH_2$. Die Salzsäureverbindung dieser Base wurde von Strecker[10]) neben Acetylchlorür, Acetonitril und Diacetamid (s. d.) erhalten, als er salzsaures Acetamid im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzte, oder einen Strom von trocknem Chlorwasserstoff über erhitztes Acetamid leitete. Tawildarow[14]) erhielt bei dieser Reaction immer nur ein Gemenge von Salmiak und Acetamid. Von beigemengtem Salmiak wird es durch Aetheralkohol getrennt, und krystallisirt dann in farblosen Säulen. Wird die wässerige Lösung mit Salzsäure abgedampft, so besteht der Rückstand fast nur aus Salmiak. Mit Platinchlorid verbindet es sich zu $(C_2H_6N_2HCl)_2PtCl_4$, grosse gelblichrothe Krystalle, leicht in Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich.

Das schwefelsaure Salz $(C_2H_6N_2)_2H_2SO_4$ bildet sich bei der Zersetzung des salzsauren Salzes mit Silbersulfat; krystallisirt aus Weingeist in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Die freie Base darzustellen gelingt nicht, da es bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak und Essigsäure zerfällt.

Ueber phenylirte Acediamine (Aethenyldiphenyldiamin etc.) s. Bd. I, S. 607.

Methenyldiacetyldiamin $C_5H_8N_2O_2 = CH(NC_2H_3O)(NHC_2H_3O)$ entsteht neben Alkohol beim Erhitzen von Orthoameisensäureäther und Acetamid in zugeschmolzenen Röhren auf 180° in würfelförmigen Krystallen[49]).

Aethylidendiacetamid $CH_3CH.(NHCO.CH_3)_2$. Wurde von Tawildarow[14]) beim Erhitzen von Aethylaldehyd mit Acetamid erhalten. Grosse prismatische Krystalle, welche bei 169° schmelzen und bei der Destillation theilweise auf Zusatz von Säuren unter Abscheidung von Aldehyd sich zersetzen.

Trichloräthylidendiacetamid $CCl_3.CH(NHCO.CH_3)_2$ entsteht bei Einwirkung von Acetonitril auf Chloral[52]).

Benzylidendiacetamid $C_6H_5.CH(NHC_2H_3O)_2$. Wurde in ähnlicher Weise von Roth[29]) durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetamid und Umkrystallisiren der gebildeten und mit Aether behandelten Masse aus heissem Wasser erhalten. Haarfeine, ohne Zersetzung schmelzbare, in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Kalilauge ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung, verdünnte Salzsäure regenerirt Bittermandelöl.

Ueber entsprechende Verbindungen des Anisaldehyds, Chlorals (s. d. Art.).

Dibromacetamid $CHBr_2.CONH_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf Dibromessigsäureäther[36]) [37]), oder Pentabromaceton (Bromoxaform)[42]) [43]), sowie von Brom auf in Wasser vertheiltes Asparagin[39]); lange glänzende zerbrechliche Nadeln, die bei 156°[37]) [39]), 154°[43]) schmelzen und bei 125°[39]) erstarren.

Tribromacetamid $CBr_3.CONH_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Wasser vertheiltes Asparagin neben Bromoform und Dibromacetamid[39]), sowie beim Behandeln des Hexabromacetons mit trocknem Ammoniak[44]). Krystallisirt in glänzend weissen Lamellen[39]), aus Benzol in grossen prismatischen Krystallen[45]), die bei 119° bis 121°[39]) [44]) schmelzen und bei 96°[39]) wieder erstarren. Es sublimirt nur theilweise unzersetzt; es löst sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht dagegen in der Siedhitze auf. Es besitzt einen süssen nachher brennenden Geschmack. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Bromoform, Kohlensäure und Ammoniak[39]) [44]), mässig concentrirte Schwefelsäure zerlegt es in Tribromessigsäure und Ammoniumsulfat[44]).

Monochloracetamid $C_2H_2ClO.NH_2$. Ist 1857 von Willm[21]) zuerst dargestellt worden; es bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigäthylester[21]) [38]) [40]) oder Monochloracetylchlorür[21]) am besten, wenn in den Ester unter Abkühlung Ammoniak eingeleitet[41]), oder wenn 1 Vol. Chloressigäther mit 2½ Vol. concentrirtem Ammoniak vorsichtig ohne zu schütteln vermischt wird, nach 24 Stunden ist die Aetherschicht in eine Krystallmasse verwandelt, welche aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt wird[38]).

Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen oder dicken Prismen[38]), aus Alkohol in breiten glänzenden Blättern[21]), die bei 24° in 10 Thln. Wasser und 10½ Thln. Weingeist, sehr wenig in Aether löslich sind. Es schmilzt bei 119,5° und erstarrt gegen 116°, lässt sich unzersetzt sublimiren und in kleinen Mengen auch destilliren. Durch Kalihydrat soll es in Ammoniak, Chlorkalium und essigsaures Kali? (wahrscheinlich glycolsaures Kali) zerlegt werden. Mit wasserfreier

Phosphorsäure erhitzt, giebt es Monochloracetonitril [9]), eine zwischen 115° bis 120° siedende Flüssigkeit; durch Erhitzen mit Anilin entsteht das bei 133° schmelzende Phenylglycocollamid $CH_2 . NH (C_6H_5) . CONH_2$ [41]); mit Sulfoharnstoff Sulfhydantoïn [50]). Mit gefälltem Quecksilberoxyd verbindet es sich zu Monochlorquecksilberacetamid $(C_2H_2ClONH)_2 . Hg$, lange dünne Nadeln, in siedendem Wasser schwer, in kaltem gar nicht löslich; zersetzt sich bei 170° unter heftiger Reaction in Chloracetamid, Quecksilber und Kohle [38]). Eine Silberverbindung ist wegen der geringen Beständigkeit nicht darstellbar [38]).

Dichloracetamid $C_2HCl_2O . NH_2$. Entsteht nach Fischer u. Geuther [22]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf dichloressigsaures Aethyl neben Oxamid und Ammoniumdichloracetat, oder von alkoholischem Ammoniak auf Pentachloressigsäuremethyl (Pentachloraceton) [43]). Grosse rhombische Säulen; schmilzt bei 94,5° und sublimirt langsam schon bei 100° und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig.

Trichloracetamid $CCl_3O . NH_2$. Wurde 1845 von Cloëz [23]) bei der Behandlung des Perchlorameisenäthers mit Ammoniak entdeckt. Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf Trichloressigsäure-Aethyl [23]), Trichloracetylchlorür, Perchloräthyläther, Perchloressigäther und andere Perchloräthylester, die beim Erhitzen in Trichloracetylchlorür zerfallen, z. B. Perchloroxalsäureäthyl, Perchlorbernsteinsäureäthyl etc. Man erhält es in grösster Menge aus dem Perchloressigsäureäthylester [24]) [25]).

Schneeweisse perlmutterglänzende Blättchen oder beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung flache Prismen [23]) oder sechsseitige Säulen [24]), leicht spaltbar, von angenehmem aromatischen Geruch und süsslichem Geschmack. Es schmilzt bei 135° [23]) [24]), siedet bei 230° [23]), 238° bis 240° [24]) unzersetzt. Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, sehr leicht in Aether löslich.

Beim Durchleiten des Dampfes durch eine glühende Röhre erhält man Kohlensäure, Kohlenoxyd, Salzsäure, Chlor, Chlorcyan, etwas Phosgen, Salmiak und Kohle. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt, zerfällt es in kohlensaures Ammoniak und Chloroform, mit kalter Kalilauge entwickelt es kein Ammoniak; beim Kochen bildet sich Ammoniak und trichloressigsaures Kali, welches bei längerem Kochen in kohlensaures Kali und Chloroform oder dessen Zersetzungsproducte, Ameisensäure und Salzsäure, verwandelt wird. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, entsteht Trichloracetonitril $CCl_3 . CN$, eine bei 81° siedende Flüssigkeit, von 1,444 specif. Gewicht [1]). Trocknes Chlor wirkt nicht ein, durch feuchtes Chlor entsteht nach Cloëz

Chloracetamsäure $C_2HCl_4NO = CCl_3 . CONHCl$ (?), so genannt da sie mit Kali oder Ammoniak salzähnliche Verbindungen bildet. Dieselbe bildet aus Aether krystallisirt lange farblose beinahe geruchlose Nadeln von schwachem aber sehr unangenehmem Geschmack, die leicht schmelzen und theilweise ohne Zersetzung destilliren, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich sind. Ihre Auflösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten zuerst ein weisses amorphes, an feuchter Luft in krystallinische glänzende Schüppchen übergehendes Ammoniumsalz.

Von Phosphorpentachlorid [26]) wird Trichloracetamid lebhaft unter Entwickelung von Salzsäure und etwas freiem Chlor und Bildung einer Krystallmasse Tetrachloräthylidenimid-Chlorphosphoryl $C_2Cl_6PON = CCl_3 . CCl : NPOCl_2$ angegriffen. Es siedet bei 255° bis 259° und erstarrt in der Vorlage zu einer blätterigen zwischen 70° und 80° schmelzenden, die Augen heftig reizenden Krystallmasse, welche durch Liegen im Exsiccator oder durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform in eine chlorärmere bei 150° schmelzende Verbindung übergeht [26]).

Monochlormonobromacetamid $CHClBr . CONH_2$. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aethylester der Monochlormonobromessigsäure; krystallisirt in langen bei 126° schmelzenden Nadeln [27]).

Cyanacetamid $CH_2(CN) . CONH_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Cyanessigäther [51]). Farblose, bei 105° schmelzende, aus Alkohol umkrystallisirbare theilweise unzersetzt flüchtige Krystalle.

Monojodacetamid $CH_2J . CONH_2$. Durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung des Monochloracetamids dargestellt; krystallisirt in farblosen undurchsichtigen Prismen, die beim Erhitzen schmelzen, gelb werden und sich unter Entwickelung von Joddämpfen zersetzen.

Dijodacetamid $CHJ_2 . CONH_2$. Bildet sich beim Behandeln des Dijodessigsäureäthylesters mit wässerigem Ammoniak. Blassgelbe, in Wasser schwer lösliche Krystallmasse [28]).

Acetothiamid $CH_3 . CSNH_2$. Bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Acetonitril in alkoholisch ammoniakalischer Lösung [48]). Farblose

anscheinend monokline Tafeln oder Prismen, schmilzt bei 107,5° bis 108,5°. Ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und bildet mit Quecksilberchlorid eine charakteristische, aus weissen Nadeln bestehende Verbindung [48]).

Hydrosulfacetamid und Sulfacetamid s. S. 108 und 110.

Diacetamid $C_4H_7NO_2 = (C_2H_3O)_2 . NH$. Wurde 1857 von Strecker [10]) bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid erhalten. Es bildet sich ferner beim Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäurehydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 200° [30]) [31]) [32]), sowie in geringer Menge bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Acetamid [30]). Erhitzt man salzsaures Acetamid auf 200°, oder leitet man einen Strom von Salzsäure über erhitztes Acetamid, so bleibt ein aus Salmiak und salzsaurem Acediamin bestehender wenig flüchtiger Rückstand, und es bildet sich neben anderen flüchtigen Producten (Acetylchlorür, Acetonitril) eine in der Vorlage krystallinisch erstarrende Masse, aus einem Gemenge gleicher Moleküle Acetamid und Diacetamid bestehend. Löst man dieselben in Aether auf und leitet Chlorwasserstoffsäure in die Lösung, so scheidet sich salzsaures Acetamid aus, während Diacetamid in der Lösung bleibt [10]). Lange nadelförmige Krystalle [10]), weisse geruchlose Masse [32]), die bei 50° [31]), 59° bis 60° [32]), 74° bis 75° [33]) schmilzt, bei 215° siedet [32]), in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Es verbindet sich nicht mit Säuren, damit gekocht zerfällt es in Essigsäure und Ammoniak [10]). Mit Silberoxyd verbindet es sich zu einem eigenthümlichen Salz [33]). Mit Platinchlorid scheidet es erst nach längerer Zeit Platinsalmiak aus [10]). Beim Erhitzen mit Chlorzink [32]) oder Phosphorsäureanhydrid [33]) zerfällt es in Acetonitril und Essigsäure.

Aethyldiacetamid $C_6H_{11}NO_2 = (C_2H_3O)_2 NC_2H_5$. Bildet sich nach Wurtz [34]) durch Erhitzen von Aethylcarbonylamin mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° bis 200°.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,0092 spec. Gew. bei 20°; bei 185° bis 192° siedend.

Triacetamid $C_6H_9NO_3 = (C_2H_3O)_3N$. Bildet sich nach Wichelhaus [33]) bei mehrstündigem Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid, Abdestilliren des Ueberschusses von letzterem und Umkrystallisiren des krystallinisch erstarrten Rückstandes aus wasserfreiem Aether. Kleine weisse sich leicht zusammenballende biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 78° bis 79°. Seine Lösung reagirt neutral und giebt mit Silberoxyd keine salzähnliche Verbindung, beim Erwärmen damit entsteht wie bei Acetamid und Diacetamid essigsaures Salz [33]).

2. Acetanilid.

Phenylacetamid $C_2H_3O . NHC_6H_5$. Wurde 1853 von Gerhardt [1]) bei der Einwirkung von Acetylchlorür oder Essigsäureanhydrid auf Anilin erhalten. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Anilin auf Phenylacetat [4]), sowie beim Erhitzen von essigsaurem Anilin [2]) [3]), und ist daher auch immer in dem mittelst Eisen und Essigsäure dargestellten Rosanilin enthalten [5]).

Es krystallisirt in glänzenden farb-, geruch- und geschmacklosen rhomboëdrischen Blättchen, deren Enden undeutlich ausgebildet gefranzt sind; spec. Gew. 1,099 bei 10,5° [2]): es schmilzt bei 112° [1]), 112° bis 113° [5]), 101° [2]), 106,5° [3]) und destillirt bei 295° unter 755 mm Bar. [2]). Dampfdichte 4,847 (ber. 4,671) [2]). Unreine Präparate lassen sich leicht durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff reinigen [5]). Es löst sich schwer in Wasser (1 Thl. braucht 189 Thle. Wasser von 6,5° [3]), leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ätherischen Oelen (aus letzteren krystallisirt es in grossen Nadeln). Es löst sich ferner in Salzsäure und Schwefelsäure auf, und wird beim Erwärmen damit leicht in Essigsäure und Anilin gespalten; Salpetersäure, Chlor und Brom geben verschiedene Substitutionsproducte [6]) [7]). Von kochender Kalilauge wird es kaum angegriffen, beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht sogleich Anilin und Kaliumacetat [1]). Mit Natrium zerfällt es in Anilin und wenig eines basischen Oels [2]). Unterchlorige Säure giebt zuerst Monochloracetanilid, dann Dichloracetanilid und zuletzt ein Additionsproduct von Dichloracetanilid und unterchlorige Säure [8]). Mit Sulfocarbamid entsteht Phenylsulfhydantoïn.

Acetanilid etc.: [1]) Gerhardt, Ann. ch. phys. [3] *37*, p. 328; Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 164. — [2]) Williams, Chem. Soc. J. [2] *2*, p. 106; Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 288; Jahresber. 1864, S. 424. — [3]) Williams, Chem. Centr. 1864, S. 705; Jahresber. 1864, S. 425. — [4]) Lauth, Bull. soc. chim. [2] *3*, p. 164; Ann. Ch. Pharm. *136*, S. 355; Jahresber. 1865, S. 411. — [5]) Merz u. Weith, Dt. chem. Ges. 1869, S. 432; Jahresber. 1869, S. 603. — [6]) Mills, Jahresber. 1860, S. 348. — [7]) A. W. Hofmann, Jahresber. 1860, S. 349. — [8]) Witt, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1226; Jahresber. 1875, S. 672. — [9]) Lippmann, Dt. chem. Ges. 1874, S. 541; Jahresber. 1874, S. 737. —

Durch Phosphorpentachlorid entsteht nach Lippmann[9]) Aethenyldiphenyldiamin (s. Bd. I, S. 607), nach Wallach und Hoffmann[10]) zunächst ein schön krystallisirendes aber unbeständiges

Acetanilidchlorid $CH_3 . CCl = NC_6H_5$; es schmilzt bei 50°, verliert bei wenig hoher Temperatur etwas Salzsäure und verwandelt sich in das chlorwasserstoffsaure Salz einer in Prismen krystallisirenden, bei 116° bis 117° unter Bräunung schmelzenden Base $C_{16}H_{15}ClN_2$, die bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol sowie beim Erhitzen mit H_2O in Acetanilid, beim Erhitzen für sich auf 140° bis 150° in eine amorphe Base $C_{16}H_{14}N_2$ übergeht. Anilin wirkt auf Acetanilidchlorid heftig unter Bildung von Aethenyldiphenyldiamin ein.

Beim Schmelzen von Acetanilid mit Quecksilberoxyd entsteht

Quecksilberacetanilid $(C_2H_3O . NC_6H_5)_2 . Hg$, aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirend, die bei 215° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, und von Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt werden.

Monochloracetanilid $C_6H_5NH . COCH_2Cl$. Bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Monochloracetylchlorür[12]) oder beim Erhitzen von monochloressigsaurem Anilin mit Phosphorsäureanhydrid[14]); bei 134,5° schmelzende, sich fettig anfühlende, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Durch längeres Erwärmen mit mässig concentrirtem Ammoniak entsteht

Diglycolamidsäuredianilid[12]) $(CH_2 . CONHC_6H_5)_2 . NH$; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak[13])

Oxyacetanilid $C_6H_5NH . COCH_2OH + H_2O$, ein in Wasser unlösliches amorphes Pulver von unregelmässigem Schmelzpunkt 65° bis 115°; kochendes Wasser zersetzt es[13]).

Dichloracetanilid $CHCl_2 . CONHC_6H_5$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat[17]) oder Chloral bei Gegenwart von Kaliumcyanid[17]), aus Chloralacetylcyanid und Anilinacetat[18]), durch Behandeln von dichloressigsaurem Anilin mit Phosphorsäureanhydrid[19]), durch Einwirkung von Anilin auf Dichloracetamid[19]). Krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen atlasglänzenden Krystallschuppen, welche bei 117° bis 118° schmelzen, in Natronlauge löslich sind und durch Salzsäure wieder gefällt werden[19]).

Trichloracetanilid $C_6H_5NH . CO . CCl_3$. Entsteht unter heftiger, durch Abkühlen zu mässigender Reaction, wenn Anilin und Trichloressigsäure bei Gegenwart des 4- bis 6fachen Volumens Aether zusammenkommen[15]), oder bei der Einwirkung von Anilin auf Trichloracetylchlorür[16]).

Es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 82°[15]) in klaren rhombischen bei 94° schmelzenden Tafeln[16]). Es ist in kaltem Wasser nicht, in kochendem nur wenig löslich[15]), leicht in concentrirter Schwefelsäure, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff[16]); durch Kochen mit Kalilauge oder Ammoniak wird es zersetzt unter Bildung eines penetrant riechenden Productes. Salpetersäure giebt das

Dinitroderivat $C_6H_3(NO_2)_2NHCO . CCl_3$, gelbe zarte Nadeln vom Schmelzpunkt 118°[16]), welche sich in Natronlauge mit gelber, beim Erwärmen unter Zersetzung mit rother Farbe lösen[16]).

---

[10]) Wallach u. Hoffmann, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1567. — [11]) Oppenheim u. Pfaff, Dt. chem. Ges. 1874, S. 623; Jahresber. 1874, S. 743. — [12]) P. J. Meyer, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1133; Jahresber. 1875, S. 731. — [13]) Tommasi, Bull. soc. chim. [2] *22*, p. 2; Jahresber. 1874, S. 739. — [14]) Cèch, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1376. — [15]) Judson, Dt. chem. Ges. 1870, S. 782; Jahresber. 1870, S. 637. — [16]) Tommasi u. Meldola, Bull. soc. chim. [2] *21*, p. 398; Jahresber. 1874, S. 738. — [17]) Cèch, Dt. chem. Ges. 1876, S. 337. — [18]) Pinner u. Fuchs, Ebend. 1877, S. 1063. — [19]) Cèch, Ebend. 1877, S. 1265. — [20]) Körner, Jahresber. 1875, S. 342. — [21]) Remmers, Dt. chem. Ges. 1874, S. 346; Jahresber. 1874, S. 725. — [22]) Gürcke, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1114; Jahresber. 1875, S. 1114. — [23]) Hübner u. Retschy, Dt. chem. Ges. 1873, S. 795. — [23a]) Beilstein u. Kurbatow, Ebend. 1876, S. 633. — [24]) Beilstein u. Kurbatow, Dt. chem. Ges. 1874, S. 1760; Jahresber. 1874, S. 723. — [25]) Witt, Jahresber. 1874, S. 724. — [26]) Beilstein u. Kurbatow, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1655; Ann. Ch. Pharm. *182*, S. 94. — [27]) Witt, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1226. — [28]) Meyer u. Stüber, Ebend. 1871, S. 956; Ann. Ch. Pharm. *165*, S. 182. — [29]) Rudnen, Zeitschr. Chem. 1871, S. 202; Jahresber. 1871, S. 708. — [30]) Grethen, Dt. chem. Ges. 1876, S. 795. — [31]) Merz u. Weith, Dt. chem. Ges. 1873, S. 1511; Jahresber. 1873, S. 704. — [32]) A. W. Hofmann, Dt. chem. Ges. 1870, S. 770; Jahresber. 1870, S. 786. — [33]) J. Meyer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1965.

Orthobromphenylacetamid, Acetylorthobromanilid $C_6H_4Br.NH.C_2H_3O$ [2] *). Durch Einwirkung von Orthobromanilin auf Acetylchlorür dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in 4 bis 5 cm langen flachen farblosen atlasglänzenden durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei 99° und löst sich in Alkohol leichter als die Paraverbindung [20]).

Parabromphenylacetamid, Acetylparabromanilid $C_6H_4Br.NH.C_2H_3O$ [4]. Entsteht bei der directen Einwirkung der berechneten Menge von Brom in einer Lösung von Acetanilid in Eisessig neben Dibromacetanilid, von dem es sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht trennen lässt [22]), oder bei der Einwirkung von Parabromanilin auf Acetylchlorür [20]). Grosse flächenreiche durchsichtige farblose und glasglänzende, bisweilen opake weisse perlmutterglänzende Prismen, die bei 165,4° schmelzen [20]) [22]); fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, mässig in Alkohol. Durch Nitrirung entsteht [21])

Parabromorthonitrophenylacetamid, Nitrobromacetanilid $C_6H_3.(NO_2)Br.NHC_2H_3O$ [2 . 4], lange schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 102° [21]), 104° [23]); durch Zinn und Salzsäure entsteht die sauerstofffreie Base

Aethenylbromphenylendiamin $(C_6H_3Br)^{II}(C_2H_3)^{III}N_2H$, kleine undeutliche Nadeln, aus Wasser in Blättchen krystallisirend, vom Schmelzpunkt 206° [21]).

Dibromphenylacetamid, Acetylorthoparadibromanilid $C_6H_3Br_2NH.C_2H_3O$ [2 . 4]. Aus dem bei 79,4° schmelzenden Orthoparadibromanilin durch mehrtägiges Kochen mit Eisessig erhalten [21]), krystallisirt in langen weissen Nadeln oder kleinen farblosen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 146°. Durch Nitrirung entsteht Mononitrodibromphenylacetamid $C_6H_2Br_2(NO_2).NH.C_2H_3O$ [2 . 4 . 6], feine hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 209° [21]).

Tribromphenylacetamid, Acetyltribromanilid $C_6H_2Br_3.NHC_2H_3O$ [2 . 4 . 6]. Entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl auf das gewöhnliche Tribromanilin [Schmelzpunkt 118°] [21]). Lange weisse Nadeln oder farblose Rhomboëder vom Schmelzpunkt 232°. Durch Nitrirung entsteht

Nitrodibromphenylacetamid $C_6H.Br_3NO_2.NHC_2H_3O$. Gelblich gefärbte Nadeln, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich [21]).

Tribromphenyldiacetamid, Tribromdiacetanilid $C_6H_2Br_3.N(C_2H_3O)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tribromanilin [21]). Lange feine weisse Nadeln oder klare Rhomboëder, vom Schmelzpunkt 123°, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Natronlauge wird es in Tribromphenylmonoacetamid, durch rauchende Salpetersäure in Mononitrotribromphenyldiacetamid $C_6HBr_3(NO_2)N(C_2H_3O)_2$ übergeführt; eine dem Mononitrotribromphenylacetamid sehr ähnliche und durch längeres Kochen mit Natronlauge in dasselbe überführbare Verbindung [21]).

Orthochlorphenylacetamid, Acetylorthochloranilid $C_2H_4Cl.NH.C_2H_3O$ [2]. Durch Acetylirung von Orthochloranilin erhalten, bildet lange breite bei 87° bis 88° schmelzende Nadeln [23a]). Beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei isomere Nitroderivate, von denen nur das

Orthochlormetanitrophenylacetamid $C_2H_3Cl(NO_2).NH.C_2H_3O$ [2 . 3] in bei 153° bis 154° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann [23a]).

Orthochlorparanitrophenylacetamid [2 . 4]. Farblose bei 139° schmelzende Nadeln [23a]).

Metachlorphenylacetamid, Acetylmetachloranilid $C_2H_4Cl.NH.C_2H_3O$ [3]. Durch Acetylirung von Metachloranilin erhalten; krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen bei 72,5° schmelzenden Krystallen, die in Alkohol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind [23a]). Durch Nitrirung entstehen die beiden isomeren Orthonitrometachlorphenylacetamid $C_2H_3ClNO_2.NH.C_2H_3O$ [3 . 2], bei 115° schmelzend [23a]), und Paranitrometachlorphenylacetamid [3 . 4], bei 141° bis 142° schmelzende Krystalle [23a]).

Parachlorphenylacetamid, Acetylparachloranilid $C_2H_4Cl.NH.C_2H_3O$ [4]. Bildet sich bei der Einwirkung von Chlor [23]) oder unterchloriger Säure [24]) auf überschüssiges Acetanilid, reiner beim Zusammenbringen von Parachloranilin mit Acetylchlorür; krystallisirt aus Essigsäure in langen dicken bei 172,5° schmelzenden Nadeln.

Dichlorphenylacetamid, Acetyldichloranilid $C_6H_3Cl_2.NH.C_2H_3O$ [2 . 4]. Bildet sich durch Einleiten von Chlor in unter Wasser vertheiltes [25]), besser in 90proc. Essigsäure gelöstes [26]) Acetanilid, sowie bei der Einwirkung von unter-

*) Bei diesem und den folgenden substituirten Acetaniliden ist die Stellung der NH.C_2H_3O-Gruppe stets als [1] angenommen.

chloriger Säure auf Acetanilid [27]). Krystallisirt aus Alkohol in blendend weissen bei 143° [26]), 140° [25]) schmelzenden Rhomboëdern. Mit einem Ueberschuss von unterchloriger Säure giebt es ein Additionsproduct $C_6H_3Cl_2 . NH . C_2H_3O + ClOH$, ein blass röthlichgelbes Oel vom specif. Gewicht 1,3893, nicht destillirbar, und durch Feuchtigkeit zersetzt werdend [27]). Durch Eintragen in Salpetersäure von 1,51 specif. Gewicht und sofortiges Eingiessen in Eiswasser entsteht

Dichlornitrophenylacetamid $C_6H_2Cl_2(NO_2)NH . C_2H_3O$, aus Alkohol in kleinen bei 188° schmelzenden Prismen oder Nadeln krystallisirend, welche beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nur schwierig zersetzt werden [25]).

Ein zweites isomeres Acetyldichloranilid [2 . 3], aus dem entsprechenden Dichloranilin dargestellt, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt zwischen 156° bis 157° und löst sich schwer in 50proc. Essigsäure oder Benzol. Ein drittes Isomeres [3 . 4] krystallisirt leicht aus 50proc. Essigsäure und schmilzt bei 120,5°.

Trichlorphenylacetamid, Acetyltrichloranilid $C_6H_2Cl_3 . NH . C_2H_3O$. Bildet bei 204° schmelzende Nadeln, leicht in Alkohol und Essigsäure, wenig in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn löslich [26]).

Orthonitrophenylacetamid, α-Nitracetanilid $C_6H_4(NO_2).NH.C_2H_3O$ [2]. Durch Zusammenreiben von Orthonitranilin mit Acetylchlorür dargestellt, bildet hellgelbe starke glänzende Blättchen, die bei 141° bis 143° schmelzen [28]). Es entsteht auch neben viel Paranitroacetanilid bei der directen Nitrirung von Acetanilid, und kann der Mutterlauge durch Chloroform entzogen werden [30]).

Paranitrophenylacetamid, β-Nitracetanilid $C_6H_4(NO_2)NH . C_2H_3O$ [4]. Entsteht vorzugsweise bei der Nitrirung von Acetanilid; es schmilzt bei 207° [29]).

Dinitrophenylacetamid, α-Dinitracetanilid erhält man durch Eintragen von 1 Thl. Acetanilid in ein abgekühltes Gemenge von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 4 Thln. Vitriolöl. Lange fast farblose Nadeln, welche bei 120° schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und Alkohol leichter löslich sind [29]). β-Dinitracetanilid (2 . 6 ?), durch Acetylirung des β-Dinitranilins dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

Diphenylacetamid, Acetyldiphenylamin $C_2H_3ON(C_6H_5)_2$. Bildet sich, wenn in Benzol gelöstes Diphenylamin mit Chloracetyl versetzt wird [31]); perlmutterglänzende keilförmig gestaltete farblose Tafeln; schmilzt bei 99,5°.

Phenyldiacetamid $(C_2H_3O)_2 . NC_6H_5$. Bildet sich [32]) beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Essigsäurehydrat auf 130° bis 140° neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Es gleicht dem Acetanilid, schmilzt bei 111° und liefert mit Kalihydrat Anilin und essigsaures Salz.

3. Acetylbromür.

Bromacetyl $C_2H_3BrO = CH_3 . COBr$. Wurde (1855) von Ritter [1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid erhalten. Zweckmässiger lässt man in eine 90 g Eisessig und 33 g rothen Phosphor enthaltende Retorte 240 g Brom langsam einfliessen [2]), oder man bringt den Phosphor mit wenig Eisessig in eine Retorte und trägt das Brom, im übrigen Eisessig gelöst, unter Abkühlung ein [3]), und destillirt nach beendigter Einwirkung ab. Es bildet sich auch neben Monobromessigsäure bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäureanhydrid [13]).

Farblose, bei 81° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft gelb färbt und stark raucht. Mit Wasser zersetzt es sich in Bromwasserstoff und Essigsäure [1]), die Zersetzungswärme beträgt wie bei dem Acetylchlorid = 23300 Cal., nach Abzug der Lösungswärme für Bromwasserstoff (21150 Cal.) und Essigsäure (400 Cal.) etwa 1750 Cal. [6]). Mit Brom liefert es verschiedene Substitutionsproducte [2] [4]), und verhält sich im Uebrigen wie das Acetylchlorid.

Acetylbromür: [1]) Ritter, Ann. Ch. Pharm. *94*, S. 208. — [2]) Gal, Compt. rend. *56*, p. 1257; Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 53; Jahresber. 1863, S. 321. — [3]) Mulder, Zeitschr. Chem. 1871, S. 693; Jahresber. 1872, S. 493. — [4]) Hübner, Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 315; *131*, S. 66; Jahresber. 1862, S. 323; 1864, S. 323. — [5]) Naumann, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 257; Jahresber. 1864, S. 321. — [6]) Berthelot u. Longuinine, Compt. rend. *69*, p. 626; Jahresber. 1869, S. 125. — [7]) Samosadsky, Zeitschr. Chem. 1870, S. 105; Jahresber. 1870, S. 638. — [8]) Winogrodow, Ann. Ch. Pharm. *191*, S. 125. — [9]) Anitow u. Butlerow, Dt. chem. Ges. 1872, S. 479. — [10]) Gal, Compt. rend. *58*, p. 1008; Ann. Ch. Pharm. *132*, S. 177; Jahresber. 1864, S. 320. — [11]) de Wilde, Ann. Ch. Pharm. *132*, S. 171; Jahresber. 1864, S. 319. — [12]) Hübner, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 124; Jahresber. 1864, S. 323. — [13]) Gal, Ann. ch. phys. [3] *66*, p. 187; Jahresber. 1862, S. 239. — [14]) Demole, Dt. chem. Ges. 1878, S. 315.

Monobromacetylbromür $C_2H_2Br_2O = CH_2Br . COBr$. Metamer mit Dibromaldehyd. Bildet sich beim Erhitzen von Brom- oder Chloracetyl mit Brom in zugeschmolzenen Röhren [4]) oder am Rückflusskühler [5]), im letzteren Fall immer neben Monochloracetylchlorür [5]), ferner bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Acetylbromür [7]) oder von trocknem Sauerstoff auf Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ [14]).

Es ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von 2,317 spec. Gew. bei 21,5°. Siedepunkt 145° [4]), 149° bis 150° [5]), 151° bis 153° [2]). Es raucht an der Luft, greift die Schleimhäute heftig an, und ruft auf der Haut schmerzhafte Entzündungen hervor. Es mischt sich mit wasserfreiem Aether in jedem Verhältniss, mit Wasser zersetzt es sich in Monobromessigsäure, mit Alkohol in Monobromessigsäureäthyl und Bromwasserstoff [2]) [5]) [7]). Mit essigsaurem Natron entsteht Essigsäureanhydrid und wahrscheinlich auch Bromessigsäure-Essigsäureanhydrid, bei Anwendung von 2 Mol. Natriumacetat wird nur Essigsäureanhydrid, Glycolid $C_2H_2O_2$ und Bromnatrium gebildet [15]).

Mit Zinkmethyl entsteht ein secundärer Amylalkohol, mit Zinkäthyl eine entsprechende Verbindung [8]) [9]). Mit Cyansilber bilden sich die Isomeren Monobromacetylcyanür und Monocyanacetylbromür.

Dibromacetylbromür $CHBr_2 . COBr$. Isomer mit Bromal. Entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Mol. Bromacetyl und 2 Mol. Brom auf 150° [2]) und bei Einwirkung von Sauerstoff auf Tribromäthylen C_2HBr_3 [14]).

Farblose, an der Luft rauchende, bei 194 siedende Flüssigkeit; wird durch Wasser langsam, durch Alkalien leicht zersetzt. Mit Alkohol entsteht dibromessigsaures Aethyl und Bromwasserstoff, mit Ammoniak Dibromacetamid.

Tribromacetylbromür $CBr_3 . COBr$. Entsteht beim Erhitzen des Dibromacetylbromids mit überschüssigem Brom auf 200° [2]).

Eine bei 220° bis 225° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, geht mit Wasser in Berührung erst nach einiger Zeit in Tribromessigsäure über, mit Alkohol bildet es tribromessigsaures Aethyl und Bromwasserstoff.

Monochloracetylbromür $C_2H_2ClBrO = CH_2Cl . COBr$. Bildet sich durch Zufliessenlassen von Brom zu einer Mischung von Monochloressigsäure und amorphem Phosphor [10]) [11]). Farblose, nach einiger Zeit gelblich werdende, an der Luft rauchende und die Augen heftig angreifende Flüssigkeit, siedet bei 127° [11]), 133° bis 135° [10]), specif. Gew. = 1,913 bei 9° [11]). Mit Wasser zerfällt es in Monochloressigsäure und Bromwasserstoff.

Cyanacetylbromür $CH_2CN . COBr$. Bildet sich neben Bromacetylcyanid bei der Einwirkung von Cyansilber auf eine Lösung von Bromacetylbromür in Chloroform [4]) [12]). Es krystallisirt aus der heissen ätherischen Lösung in langen Nadeln, aus einer Mischung von Chloroform und Eisessig dagegen in kleinen Würfeln. Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien liefert es keine Blausäure, sondern neben Bromkalium, malonsaures Salz [12]).

4. Acetylchlorür.

Chloracetyl, Essigsäurechlorid $C_2H_3ClO = CH_3 . COCl$. Wurde 1852 von Gerhardt [1]) bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreie Acetate entdeckt. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Phosphorpenta- [2]) und -trichlorid [3]), von Chlorkohlenoxyd [42]) auf Essigsäure oder essigsaure Salze von Phosphorpentachlorid [2]), Salzsäure [4]) oder Chlor [4]) auf Essigsäureanhydrid, sowie beim Einleiten von Salzsäure in ein erhitztes Gemenge von Eisessig und Phosphorsäureanhydrid [5]).

Nach Wurtz [6]) [8]) bildet es sich auch bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf wasserfreien Aldehyd, was von Pinner und Krämer [7]) [9]) bestritten. Die von Harnitz-Harnitzky [10]) behauptete Bildung desselben beim Zusammentreffen von Phosgengas mit Sumpfgas ist von Bertholet [11]) als unrichtig nachgewiesen worden.

Acetylchlorür: [1]) Gerhardt, Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 68; Ann. ch. phys. [3] *27*, p. 294; Compt. rend. *34*, p. 755; *36*, p. 505. — [2]) Ritter, Ann. Ch. Pharm. *95*, S. 208. — [3]) Béchamp, Compt. rend. *40*, p. 944; *42*, p. 224; Jahresber. 1855, S. 504. — [4]) Gal, Ann. ch. phys. [3] *66*, p. 187; Jahresber. 1862, S. 239. — [5]) Friedel, Compt. rend. *68*, p. 1557; Dt. chem. Ges. 1869, S. 313; Jahresber. 1869, S. 307. — [6]) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] *49*, p. 58; Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 94. — [7]) Dt. chem. Ges. 1870, S. 383; Ann. Ch. Pharm. *158*, S. 37. — [8]) Bull. soc. chim. [2] *14*, p. 98 u. 384; Dt. chem. Ges. 1870, S. 680. — [9]) Dt. chem. Ges. 1870, S. 790; Jahresber. 1870, S. 605. — [10]) Ann. Ch. Pharm. *136*, S. 121; Jahresber. 1865, S. 298. — [11]) Bull. soc. chim. [2] *13*, p. 9; Ann. Ch. Pharm. *156*, S. 216; Jahresber. 1870, S. 414. — [12]) Dt.

Zu seiner Darstellung bringt man nach Gerhardt[1]) geschmolzenes Kaliumacetat in eine tubulirte Retorte und lässt tropfenweise Phosphoroxychlorid hinzufliessen. Das in Folge der heftigen Reaction und bedeutenden Temperaturerhöhung ohne äussere Erwärmung überdestillirte Acetylchlorid wird durch Rectification über Kaliumacetat und Auffangen des bei 55° Uebergehenden gereinigt.

In grösserer Menge erhält man es nach Ritter[2]) bei der Reaction des Phosphorpentachlorids auf Eisessig und Fractionirung des Productes, oder nach Kanonnikoff[12]) vortheilhafter bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Essigsäurehydrat.

Es ist eine farblose stark lichtbrechende leicht bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,125 bei 11°[1]), 1,1305 bei 0° und 1,1072 bei 16°[13]), Siedepunkt 55°[1]), 55° bis 56°[13]). Es raucht schwach an feuchter Luft und riecht erstickend nach Essigsäure und Salzsäure. Beim Erhitzen bis auf 290° wird es kaum verändert[14]). In Wasser gegossen sinkt es anfangs unter, löst sich aber bald unter auf- und absteigender Bewegung vollkommen auf, indem es in Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird. Giesst man umgekehrt Wasser auf Acetylchlorid, so kann die Einwirkung bis zur Explosion sich steigern[1]). Die Zersetzungswärme durch Wasser ist = 23300 Cal., nach Abzug der Lösungswärme für Salzsäure (17400 Cal.) und Essigsäure (400 Cal.) 5633 Cal.[16]). Mit Alkoholen oder alkoholischen Hydroxylen giebt es Essigsäureester und Salzsäure. Mit Aldehyd, Chloral, Aethylenoxyd etc. geht es Verbindungen ein. Auf die Hydrate der einbasischen Säuren wirkt es, gemischte Essigsäureanhydride bildend; auf die Hydrate der mehrbasischen Säuren entweder nicht oder nach dem allgemeinen Schema ein[17]):

$$\overset{II}{R}\begin{cases}CO\,OH\\CO\,OH\end{cases} + CH_3\,CO\,Cl = \overset{III}{R}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + CH_3\,CO\,OH + H\,Cl.$$

Bei der Einwirkung von Chlor besonders bei Gegenwart von Jod[19]) entsteht hauptsächlich Monochloracetylchlorid[18]). Brom giebt beim Erwärmen Monobromacetylbromid neben Monobromacetylchlorid[20]) [21]).

Phosphorpentachlorid giebt nach Hübner[22]) beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre neben anderen chlorhaltigen Producten Methylchloroform $CH_3 . CCl_3$, bei längerem Erhitzen auf 200° sogar Hexachloräthan C_2Cl_6[23]); Samosadsky[25]) konnte jedoch nur als hauptsächlichstes Product Monochloracetylchlorid erhalten. Schwefelsäure giebt ein dickflüssiges Oel, welches durch Wasser in Schwefelsäure und Essigsäure zerlegt wird[24]). Bei längerem Erhitzen mit phosphoriger Säure auf 120° entsteht acetopyrophosphorige Säure neben Essigsäure und Salzsäure[26]). Natrium und Natriumamalgam wirken bei Abkühlung nicht darauf ein; kühlt man nicht, so entstehen unter heftiger Reaction brenzlich riechende

---

chem. Ges. 1874, S. 1650 (Corresp.); Jahresber. 1874, S. 546. — [13]) Kopp, Ann. Ch. Pharm. *95*, S. 307. — [14]) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] *13*, p. 391; Jahresber. 1870, S. 417. — [15]) Berthelot u. Longuinine, Compt. rend. *69*, p. 626; Jahresber. 1869, S. 125. — [16]) Longuinine, Dt. chem. Ges. 1873, S. 1461; Jahresber. 1873, S. 106. — [17]) Anschütz, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1881. — [18]) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] *49*, p. 58; Ann. Ch. Pharm. *102*, S. 93. — [19]) Jazukowitsch, Zeitschr. Chem. 1868, S. 234; Jahresber. 1868, S. 503. — [20]) Hübner, Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 315; Jahresber. 1862, S. 242. — [21]) Naumann, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 257; Jahresber. 1864, S. 321. — [22]) Hübner, Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 330. — [23]) Hübner u. Müller, Zeitschr. Chem. 1870, S. 328; Jahresber. 1870, S. 437. — [24]) Oppenheim, Dt. chem. Ges. 1870, S. 737; Jahresber. 1870, S. 398. — [25]) Samosadsky, Zeitschr. Chem. 1870, S. 105; Jahresber. 1870, S. 638. — [26]) Menschutkin, Compt. rend. *59*, p. 295. — [27]) Freund, Ann. Ch. Pharm. *118*, S. 33; Jahresber. 1861, S. 435. — [28]) Gal, Compt. rend. *56*, p. 360; Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 126; Jahresber. 1863, S. 321. — [29]) Tommasi u. Quesneville, Bull. soc. chim. [2] *19*, p. 204; Jahresber. 1873, S. 534. — [30]) Freund, Ann. Ch. Pharm. *118*, S. 1; Jahresber. 1860, S. 311. — [31]) Butlerow, Ann. Ch. Pharm. *144*, S. 1. — [32]) Cloëz, Jahresber. 1860, S. 358. — [33]) de Wilde, Ann. Ch. Pharm. *130*, S. 372; *132*, S. 171; Jahresber. 1864, S. 319. — [34]) Gal, Bull. soc. chim. [2] *1*, p. 428; Ann. Ch. Pharm. *132*, S. 177; Jahresber. 1864, S. 320. — [35]) Fahlberg, J. pr. Chem. [2] *7*, S. 329; Jahresber. 1873, S. 540. — [36]) Carius u. Kämmerer, Ann. Ch. Phrm. *131*, S. 165; Jahresber. 1864, S. 327. — [37]) Steiner, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1178; Jahresber. 1875, S. 754. — [38]) Malaguti, Ann. ch. phys. [3] *16*, p. 5; Ann. Ch. Phrm. *56*, S. 270, 290. — [39]) Cloëz, Ann. ch. phys. [3] *17*, p. 309; Ann. Ch. Pharm. *60*, S. 259. — [40]) Gal, Bull. soc. chim. [2] *20*, p. 11; Compt. rend. *76*, p. 1019; Jahresber. 1873, S. 536. — [41]) Jacobsen, Dt. chem. Ges. 1875, S. 87; Jahresber. 1875, S. 464. — [42]) Kempf, J. pr. Chem. [2] *1*, S. 402; Jahresber. 1870, S. 396.

harzartige Producte [27]). Aetzkalk wirkt äusserst heftig, Aetzbaryt unter Bildung von Essigsäureanhydrid, Bleioxyd selbst bei 150° nur schwach darauf ein [28]). Beim Erwärmen mit Zink entsteht eine braune theerige Masse [1]), aus welcher sich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ein braungelbes amorphes, aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirendes Pulver Acetylid $C_{16}H_{18}O_4$ gewinnen lässt [29]). Ammoniak giebt Acetamid [1]), Anilin Acetanilid [1]). Andere Basen, Amidosäuren, Harnstoff u. s. w. geben entsprechende acetylirte Producte. Zinkäthyl und -methyl geben Ketone [30]), unter Umständen auch tertiäre Alkohole [31]). Cyansaures Kali unter Kohlensäureentwickelung eine feste krystallisirte Substanz [32]) (Kyanrethin ?).

Monobromacetylchlorür $C_2H_2ClBrO = CH_2Br.COCl$. Wird am besten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Monobromessigsäure [33]) [34]) erhalten; neben Monobromacetylbromür bildet es sich bei der Einwirkung von Brom auf Acetylchlorür [20]) [21]). Es ist eine farblose schwach rauchende stechend riechende Flüssigkeit von 1,908 specif. Gew. bei 9° [33]), Siedepunkt 127° [33]), 133° bis 135° [34]). Färbt sich etwas röthlich an der Luft; durch Wasser wird es in Salzsäure und Monobromessigsäure, durch Alkohol in Monobromessigsäureester zersetzt. Nach de Wilde [33]) entsteht bei der Zersetzung durch Wasser ein Gemenge von Monochlor- und Monobromessigsäure neben Salzsäure, Brom- und Chlorwasserstoffsäure.

Monochloracetylchlorid, Einfach gechlortes Chloracetyl $C_2H_2OCl_2 = CH_2Cl.COCl$. Wurde von Wurtz [18]) (1857) bei der Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl erhalten; leichter bildet es sich, wenn etwas Jod hinzugesetzt wird [19]); es entsteht durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Monochloressigsäure [33]) [34]) (Phosphorpentachlorid erschwert durch die gleichzeitige Bildung von Phosphoroxychlorid die Reindarstellung), von Phosphorpentachlorid auf Glycolsäure [35]), Acetylchlorid [25]) (s. oben), Acetschwefelsäure [36]) (s. S. 113).

Es ist eine farblose, bei 105° [18]) [33]), 106° [19]), 110° [34]) siedende Flüssigkeit, von 1,495 specif. Gew. bei 0°, die sich an der Luft bräunt und einen reizenden Geruch besitzt. Mit Wasser bildet es Monochloressigsäure, mit Alkohol deren Aethylester [18]) [34]), mit Ammoniak Monochloracetamid, mit Phosphorwasserstoff Monochloracetylphosphid [37]). Beim Kochen mit Alkalien entsteht Glycolsäure [34]).

Trichloracetylchlorür, Perchloraldehyd $C_2Cl_4O = CCl_3.COCl$. Wurde (1844) von Malaguti [38]) als Spaltungsproduct des Perchloräthyläthers $C_4Cl_{10}O = C_2Cl_4O + C_2Cl_6$ und des Perchloressigäthers $C_4Cl_8O_2 = 2\,C_2Cl_4O$ entdeckt und als Chloraldehyd bezeichnet. Es entsteht ferner beim Hindurchleiten des Dampfes von Perchlorameisensäureäthyl durch eine schwach glühende Röhre [39]), sowie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloressigsäure [40]) und von Chlor auf eine Lösung von Paradichloraldehyd in Tetrachlorkohlenstoff [41]). Auch beim Einleiten von Chlor in Aethyläther [38]) oder Essigäther [39]) im directen Sonnenlicht entsteht häufig Trichloracetylchlorid.

Es ist eine wasserhelle ätzende, erstickend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit; specif. Gewicht 1,603 bei 18°, Siedepunkt 118°, Dampfdichte 6,32. Mit Wasser bildet es Salzsäure und Trichloressigsäure, mit Alkalien die entsprechenden Salze, mit Alkohol Salzsäure und Trichloressigsäure-Aethyl, mit Ammoniak entsteht Trichloracetamid und Chlorammonium, mit Phosphorwasserstoff Trichloracetylphosphid [37]) [39]) (s. S. 127).

5. Acetylcyanür.

Acetylisocyanür, Cyanacetyl $C_3H_3ON = CH_3.CO.NC$. Entsteht nach Hübner [1]) bei der Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorid. Bei 93° siedende Flüssigkeit, von der Dampfdichte 2,4 (ber. 2,3), leichter als Wasser und durch dasselbe leicht in Essigsäure und Blausäure zersetzt werdend. Beim Stehen im verschlossenen Gefässe, oder beim Behandeln mit festem Kalihydrat oder Natrium polymerisirt es sich zu einer festen krystallisirten Verbindung von dem doppelten Molekulargewicht. Fileti [3]) erhielt nach diesem Verfahren ein unter 93° siedendes acetylchloridhaltiges und ein über 200° siedendes Nebenproduct. Das erstere hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten einen weissen krystallinischen gegen 120° schmelzenden Rückstand, welcher mit Kalilauge Ammoniak entwickelt.

Diacetyldiisocyanid $C_6H_6O_2N_2$. Grosse tafelförmige Krystalle, die bei 69° schmelzen und dann lange flüssig bleiben. Es siedet bei 208° bis 209°, Dampf-

---

Acetylcyanür: [1]) H. Hübner, Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 334; Jahresber. 1861, S. 437. — [2]) H. Hübner, Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 315; Jahresber. 1862, S. 242. — [3]) Jahresber. 1875, S. 510. — [4]) Hübner, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 124; Jahresber. 1864, S. 324. — [5]) Strüver, Ebend.

dichte = 4,9 bis 5,0 (berechnet 4,7), und löst sich in Alkohol und Aether, starker Essigsäure und Ammoniak auf. Beim Erhitzen mit Wasser, Schwefelsäure oder Alkalien zerfällt es wie die einfache Verbindung in Essigsäure und Blausäure. Mit einer Lösung von Silbernitrat erhitzt, bildet sich Cyansilber.

Bromacetylcyanür $CH_2Br . CO . CN$. Entsteht nach Hübner[4]) neben Cyanacetylbromür bei der Einwirkung von Cyansilber auf eine Mischung von Bromacetylbromür und Chloroform im Wasserbade. Es ist, nachdem das in Aether schwerer lösliche Cyanacetylbromür zuerst herauskrystallisirt ist, in der ätherischen Mutterlauge enthalten und scheidet sich daraus in durchsichtigen monoklinometrischen Tafeln[5]) ab; es schmilzt bei 77° bis 79° und bleibt bei 20° noch flüssig; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, zersetzt sich an feuchter Luft und giebt mit Wasser gekocht Blausäure und Bromessigsäure[4]).

6. Acetyljodür.

Jodacetyl $C_2H_3OJ = CH_3 . COJ$. Wurde im unreinen Zustande wahrscheinlich schon von Ritter[1]) (1855) bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Essigsäurehydrat beobachtet, jedoch erst von Guthrie[2]) (1857) aus (3,75 Thln.) Essigsäureanhydrid, ($9\frac{1}{2}$ Thln.) Jod und (1 Thl.) trocknem Phosphor rein dargestellt. Man erwärmt, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, destillirt, schüttelt das Destillat mit Quecksilber, giesst rasch ab und rectificirt, wobei das bei 108° Uebergehende für sich aufgefangen wird.

Klare, von freiem Jod braun gefärbte Flüssigkeit von 1,98 specif. Gewicht bei 17°, siedet bei 108°[2]), 104° bis 105°[3]), raucht stark an der Luft und riecht erstickend. Durch Wasser wird es momentan und heftig in Jodwasserstoff und Essigsäure zersetzt. Die Zersetzungswärme durch Wasser beträgt 21400 Cal., abzüglich der Lösungswärme des Jodwasserstoffs (19570 Cal.) und der Essigsäure (400 Cal.) = 1400 Cal.[6]). Zink und Natrium zersetzen es schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils in Essigsäurehydrat, theils in das Anhydrid, ausserdem bilden sich in geringer Menge noch zwei andere Körper, von denen der eine ein leicht krystallisirendes Bromadditionsproduct liefert. Zinn und Quecksilber wirken weniger lebhaft, letzteres erst im directen Sonnenlicht. Kupfer- und Silberpulver wirken energisch unter Bildung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid; ausserdem entstehen geringe Mengen eines heftig riechenden Körpers, der sich mit der Zeit unter Abscheidung einer braunschwarzen Masse zersetzt. Die Metallrückstände enthalten viel organische Substanz.

7. Acetylphosphide.

Bekannt sind nur die Chlorsubstitutionsproducte.

Monochloracetylphosphid $CH_2Cl . CO . PH_2$. Bildet sich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Chloracetylchlorür; weisses ins Gelbliche spielende Pulver, das im feuchten Zustande langsam in Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt*).

Trichloracetylphosphid, Chloracetyphid $CCl_3 . CO . PH_2$. Wurde (1846) von Cloëz**) bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Trichloracetylchlorür oder Perchlorameisensäureäther in kleinen farblosen Krystallschuppen von schwach knoblauchartigem Geruch und bitterem Geschmack erhalten; unlöslich in Wasser, auch in Holzgeist, Alkohol und Aether nur wenig löslich.

8. Thiacetsäure.

Thioessigsäure. Wurde 1854 von Kekulé[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Eisessig entdeckt, und entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Acetylchlorür[2]) oder Phenylacetat[3]), sowie beim Erhitzen von essigsaurem Blei mit unterschwefligsaurem Natron[4]).

Acetyljodür: [1]) Ritter, Ann. Ch. Pharm. *95*, S. 209. — [2]) Guthrie, Ann. Ch. Pharm. *103*, S. 335; J. pr. Chem. *72*, S. 335. — [3]) Cahours, Ann. Ch. Pharm. *104*, S. 111. — [4]) Gal, Bull. soc. chim. [2] *17*, p. 531; Jahresber. 1872, S. 492. — [5]) Wislicenus, Dt. chem. Ges. 1871, S. 525; Jahresber. 1871, S. 547. — [6]) Berthelot u. Longuinine, Compt. rend. *69*, p. 626; Jahresber. 1869, S. 125.

*) Steiner, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1178. — **) Ann. ch. phys. [3] *17*, p. 309.

Thiacetsäure: [1]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *90*, S. 311; Jahresber. 1854, S. 435. — [2]) Jacquemin u. Vosselmann, Compt. rend. *49*, p. 371; Jahresber. 1859, S. 354. — [3]) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1867, S. 196; Jahresber. 1867, S. 392. — [4]) Fröhde, Arch. Pharm. [2] *127*, S. 317; Jahresber. 1866, S. 157 Anm. — [5]) Ulrich, Ann. Ch.

Man mengt fein gepulverten Fünffach-Schwefelphosphor mit der erforderlichen Menge Eisessig in einer geräumigen Retorte, erwärmt etwa zwei Stunden am Rückflusskühler, destillirt und reinigt das Destillat durch fractionirte Destillation [5]). Nach Kekulé und Linnemann [6]) ist es unzweckmässig längere Zeit am aufsteigenden Kühler zu erwärmen. Man erwärmt besser das Gemenge von 300 Thln. Schwefelphosphor mit 108 Thln. Essigsäurehydrat in einer das Doppelte fassenden Retorte bis zum Beginn der Einwirkung, entfernt hierauf die Flamme und sammelt das freiwillig Ueberdestillirende auf und rectificirt [6]).

Es ist eine farblose nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, die sich mit der Zeit gelb färbt und bei — 17° noch flüssig ist. Specif. Gewicht 1,074 bei 10° [5]); Siedepunkt 93° [1]), 93° bis 95° [7]); Dampfdichte 2,936 bei 110°, 2,778 bei 131°, 2,734 bei 138° [ber. = 2,634] [7]). In Alkohol und Aether ist sie leicht, in Wasser schwieriger löslich; beim Erhitzen auf 180° entsteht Schwefel, Schwefelwasserstoff und ein etwa 6 Proc. Schwefel enthaltendes flüssiges Product [5]); beim Erhitzen auf 300° bildet sich etwas Kohlenoxysulfid [8]); durch Chlor wird sie in Chlorschwefel, Salzsäure und Acetylchlorür [5]); durch Phosphorpentachlorid in Acetylchlorür, Salzsäure und Phosphorsulfochlorid [1]) zerlegt. Bei Einwirkung von Jod auf ihre Alkalisalze entsteht Acetylbisulfid [6]). Concentrirte Schwefelsäure giebt unter Erwärmung Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel. Salpetersäure zersetzt sie in der Wärme unter Explosion [1]) [5]).

Sie ist eine verhältnissmässig starke Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen und bildet meistens leicht lösliche, aus Wasser und Alkohol krystallisirbare Salze [5]).

Ammoniumsalz. Kleine weisse sehr zerfliessliche Krystalle [5]).

Bariumsalz $(C_2H_3OS)_2 . Ba + H_2O$. Farblose monokline Krystalle, bei 100° nur einen Theil ihres Krystallwassers verlierend [5]).

Bleisalz $(C_2H_3OS)_2 . Pb$. Krystallisirt aus Alkohol in feinen farblosen seideglänzenden Nadeln, welche sich sowohl trocken als in Lösung bald unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzen [1]) [5]). Beim Erhitzen bildet sich neben Schwefelblei Thiacetsäureanhydrid [6]).

Calciumsalz $(C_2H_3OS)_2 . Ca + 2H_2O$. Kleine farblose bei 100° wasserfrei werdende Krystalle [5]).

Kaliumsalz $C_2H_3OS . K$. Kleine farblose noch bei 100° beständige Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Magnesiumsalz. Unkrystallinische zähe zerfliessliche Masse.

Natriumsalz $C_2H_3OS . Na + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine farblose und geruchlose, leicht lösliche Krystalle.

Strontiumsalz $(C_2H_3OS)_2 . Sr + H_2O$. Farblose monoklinometrische bei 120° noch beständige Krystalle.

Kupfer-, Eisen-, Quecksilber- und Silbersalze zersetzen sich so rasch unter Abscheidung von Schwefelmetall, dass ihre Darstellung nicht möglich ist.

Der Aethylester $CH_3 . COSC_2H_5$ wurde zuerst von Lukaschewicz [9]) durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Natriumäthylmercaptid, später von Michler [10]) beim Zusammenbringen von Acetylchlorür mit Aethylmercaptan erhalten. Farbloses äther- und lauchartig riechendes Oel vom Siedepunkt 114° bis 117°, wird von Kalilauge in Mercaptan und Essigsäure zerlegt, von kalter nicht zu concentrirter Salpetersäure glatt zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

Die von Kekulé durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Essigäther erhaltene und als Thiacetsäure-Aethyl bezeichnete, bei 80° siedende Verbindung [1]) verdankt nur einem Alkoholgehalt des Essigäthers ihr Entstehen [10]).

Methyläther $CH_3 . COSCH_3$. Bildet sich neben Trimethylsulfinbromür bei der Einwirkung von Acetylbromür auf Methylsulfid als eine dem Aethyläther sehr ähnliche, bei 62° bis 68° siedende Flüssigkeit [11]).

Phenyläther $CH_3 . COSC_6H_5$. Bildet sich aus Thiophenol und Acetylchlorür als farblose, mercaptan- und gleichzeitig ätherartig riechende Flüssigkeit vom (corr.) Siedepunkt 227° bis 229°, schwerer als Wasser und von demselben langsam, rascher beim Kochen mit Kalihydrat in Thiophenol und Essigsäure zersetzt werdend [10]).

Pharm. *109*, S. 272; Jahresber. 1859, S. 355. — [6]) Kekulé u. Linnemann, Ann. Ch. Pharm. *123*, S. 273; Jahresber. 1862, S. 243. — [7]) Cahours, Compt. rend. *56*, p. 900; Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 68; Jahresber. 1863, S. 36. — [8]) Ladenburg, Dt. chem. Ges. 1869, S. 53; Jahresber. 1869, S. 244. — [9]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 642; Jahresber. 1869, S. 517. — [10]) Dt. chem. Ges. 1874, S. 1312; Ann. Ch. Pharm. *176*, S. 177. — [11]) Cahours, Compt. rend. *81*, p. 1163; Jahresber. 1875, S. 257.

Thiacetsäureanhydrid, Acetylsulfür $C_4H_6O_2S = C_2H_3O.S.OC_2H_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäureanhydrid [1]), oder von Kaliumsulfid auf Acetylchlorür [2]) [9]). Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 121°, welche in Wasser anfangs untersinkt und sich dann in Essigsäure und Thiacetsäure zersetzt [1]). Mit rauchender Salpetersäure giebt es nur Essigsäure und Schwefelsäure; von Jodäthyl wird es selbst bei 180° nicht angegriffen [9]).

Acetylbisulfid $C_4H_6O_2S_2 = CH_3.CO-S-S-CO.CH_3$. Bildet sich [6]), wenn die schwach saure Lösung eines thiacetsauren Salzes mit Jod versetzt wird. Durch Waschen mit kaltem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium, Filtriren, Stehenlassen bis es erstarrt und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wird es gereinigt.

Grosse farblose schön ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 20°, riecht eigenthümlich wenig hepathisch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation bildet sich Thiacetsäure und ein höher siedendes dunkel gefärbtes Destillat. Kaltes Wasser zersetzt es allmälig, heisses rasch in Schwefel und Thiacetsäure, mit Alkalien zerfällt es sogleich, mit concentrirter Salpetersäure findet heftige Zersetzung statt, mit verdünnter entsteht Schwefelsäure und Essigsäure. Quecksilber entzieht ihm, doch nicht vollständig, Schwefel unter Bildung von Schwefelmetall [6]). *C. H.*

Essigsäure-Aether, Essigsäureester. Abkömmlinge der Essigsäure, in welchen der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Alkoholradicale ersetzt ist. Allgemeine Darstellungsmethoden derselben sind folgende: 1) Durch Erhitzen der freien Essigsäure mit einem Alkohol besonders bei Gegenwart wasserentziehender Körper (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Chlorzink, Chlorarsen, Chloraluminium etc. 2) Durch Erhitzen eines essigsauren Salzes mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure etc. 3) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl auf einen Alkohol oder ein Alkoholat. 4) Durch Einwirkung eines alkoholischen Halogenürs auf Silber oder Kaliumacetat. 5) Durch Destillation eines ätherschwefelsauren Salzes mit einem essigsauren Salz.

Auch beim blossen Erhitzen gleicher Moleküle Alkohol und Essigsäurehydrat findet die Esterbildung statt, doch geht dieselbe nur bis zu einer gewissen Grenze, indem die auftretenden Wassermoleküle die Zuendeführung der Reaction verhindern. Diese Grenze der Esterification wird bei Anwendung molekularer Mengen von Säure und Alkohol nach Berthelot und Péan de St. Gilles [1]) erreicht, wenn 67 Proc. der Säure in Ester verwandelt sind; auch ist von ihnen die „Geschwindigkeit" d. h. die Zeit, binnen welcher sich diese Reaction vollzieht, für alle Alkohole gleich gefunden worden. Die Untersuchungen von Mentschutkin [2]) zeigen jedoch, dass in Bezug auf die Geschwindigkeit und Grenze nicht nur die primären Alkohole von den secundären und tertiären, die gesättigten von den ungesättigten sich scharf unterscheiden, sondern dass auch das Molekulargewicht der Alkohole selbst auf diese beiden Momente der Esterbildung grossen Einfluss ausübt. Eine mathematische Behandlung dieser Probleme ist von van't Hoff [3]) gegeben.

Essigsäure-Aether: [1]) Ann. ch. phys. [3] *65*, p. 385; *66*, p. 5; *68*, p. 225. — [2]) Dt. chem. Ges. 1877, S. 1728, 1898. — [3]) Ebend. 1877, S. 669. — [4]) Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 777. — [5]) Städeler, J. pr. Chem. *76*, S. 54. — [6]) Liebig, Ann. Ch. Pharm. *14*, S. 133; *22*, S. 273; *25*, S. 17. — [7]) Schiel, Jahresber. 1859, S. 99. — [8]) Pierre, Jahresber. 1875, S. 258. — [9]) Schlagdenhauffen, Jahresber. 1859, S. 447. — [10]) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] *48*, p. 370; Ann. Ch. Pharm. *100*, S. 116. — [11]) Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. [2] *2*, p. 100; Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 207. — [12]) Dt. chem. Ges. 1874, S. 592. — [13]) Jahresber. 1865, S. 304; Ann. Ch. Pharm. *138*, S. 205. — [14]) Kopp, Pogg. Ann. *72*, S. 223; Jahresber. 1847/48, S. 67. — [15]) Frankenheim, Ebend. *72*, S. 422. — [16]) Mendelejeff, Compt. rend. *50*, p. 52; Jahresber. 1860, S. 7. — [17]) Mohr, Jahresber. 1851, S. 514. — [18]) Marsson, Ebend. 1853, S. 501. — [19]) Becker, Ebend. 1852, S. 563. — [20]) Henry, Ann. chim. [1] 58, p. 199. — [21]) Liebig, Ann. Ch. Pharm. *5*, S. 34; *30*, S. 144. — [22]) Lewy, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 782. — [23]) Favre, Ebend. S. 781. — [24]) Demarçay, Compt. rend. *76*, p. 1414; Jahresber. 1873, S. 515. — [25]) Engelhardt, Zeitschr. Chem. 1860, S. 618; Jahresber. 1860, S. 404. — [26]) Berthelot u. Péan St. Gilles, Jahresber. 1862, S. 625. — [27]) Feldhaus, Ebend. 1862, S. 625. — [28]) Frederking, Ebend. 1874, S. 1005. — [29]) Oppenheim u. Precht, Dt. chem. Ges. 1876, S. 325. — [30]) Schützenberger, Ebend. 1873, S. 71. — [31]) Crafts, Compt. rend. *56*, p. 707; Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 50. — [32]) Carius, Dt. chem. Ges. 1870, S. 336. —

Die Essigsäure-Aether zeichnen sich meistens durch einen angenehmen gewürzhaften Geruch aus, welcher ihre Anwendung zu sogenannten Fruchtessenzen bedingt. Durch Wasser bei höherer Temperatur, leichter durch Alkalien, Baryt, Kalk etc. werden sie verseift. Metallisches Natrium verwandelt sie in Natracet-

---

[33]) Steiner, Ebend. 1874, S. 504. — [34]) Ladenburg u. Wichelhaus, Ebend. 1868, S. 35. — [35]) Malaguti, Ann. ch. phys. [2] *70*, p. 367; [3] *16*, p. 57. — [36]) Leblanc, Ann. ch. phys. [3] *10*, p. 197. — [37]) Schillerup, Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 129. — [38]) Graham, Jahresber. 1861, S. 35. — [39]) Schlagdenhauffen, Ebend. 1859, S. 448. — [40]) Béchamp, Compt. rend. *41*, p. 23; J. pr. Chem. *66*, S. 79. — [41]) Duflos, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 780. — [42]) Kämmerer, Dt. chem. Ges. 1875, S. 740. — [43]) Andrews, Chem. Soc. J. *1*, p. 27; Jahresber. 1847/48, S. 89. — [44]) Linnemann, Ann. Ch. Pharm. *162*, S. 39. — [45]) Regnault, Jahresber. 1863, S. 77, 85. — [46]) Kopp, Pogg. Ann. *75*, S. 98; Jahresber. 1847/48, S. 86. — [47]) Cahours, Compt. rend. *56*, p. 900; Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 68. — [48]) Favre u. Silbermann, Jahresber. 1853, S. 78; Person, Ebend. 1847/48, S. 91. — [49]) Chapmann u. Thorp, Ann. Ch. Pharm. *142*, S. 162. — [50]) Berthelot u. Fleurieu, Compt. rend. *51*, p. 1020; Jahresber. 1860, S. 402. — [51]) Dumas u. Stas, Ann. ch. phys. [2] *73*, p. 152. — [52]) Beilstein, Compt. rend. *48*, p. 960; Ann. Ch. Pharm. *112*, S. 121. — [53]) Geuther, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. *4*, S. 241, 570; Jahresber. 1868, S. 511. — [54]) Schiff, Ann. Ch. Pharm. *118*, S. 90. — [55]) Wanklyn, Chem. Soc. J. [2] *2*, p. 418; Jahresber. 1864, S. 463. — [56]) Landolt u. Baumert, Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 11. — [57]) Löwig u. Weidmann, Pogg. Ann. *49*, S. 95. — [58]) Geuther, Jahresber. 1863, S. 323; Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. *2*, S. 387; Jahresber. 1865, S. 365. — [59]) Frankland u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. *135*, S. 217; *138*, S. 204, 328. — [60]) Wislicenus, Ann. Chem. *186*, S. 161; Dt. chem. Ges. 1874, S. 683, 892; 1875, S. 1034, 1206. — [61]) Kolbe, Zeitschr. Chem. 1867, S. 636. — [62]) Wanklyn, Zeitschr. Chem. 1865, S. 20; Ann. Ch. Pharm. *149*, S. 43; Dt. chem. Ges. 1869, S. 64, 425; Jahresber. 1864, S. 461; 1868, S. 509; 1869, S. 518. — [63]) Wichelhaus, Dt. chem. Ges. 1869, S. 519. — [64]) Wislicenus, Ann. Chem. *190*, S. 257. — [65]) Conrad u. Limpach, Ann. Chem. *192*, S. 153. — [66]) V. Meyer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 2075. — [67]) Oppenheim u. Precht, Dt. chem. Ges. 1876, S. 318. — [68]) Lippmann, Zeitschr. Chem. 1869, S. 28; Jahresber. 1868, S. 510. — [69]) Mixter, Dt. chem. Ges. 1874, S. 499. — [70]) Conrad, Ebend. 1874, S. 688. — [71]) Conrad, Ann. Ch. Pharm. *186*, S. 232. — [72]) Demarçay, Compt. rend. *82*, p. 1337; Jahresber. 1876, S. 551. — [73]) Oppenheim u. Precht, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1098. — [74]) Emmerling u. Oppenheim, Ebend. 1876, S. 1098. — [75]) Conrad, Ann. Ch. Pharm. *188*, S. 269. — [76]) Hellon u. Oppenheim, Dt. chem. Ges. 1877, S. 699. — [77]) V. Meyer u. Züblin, Ebend. 1878, S. 320, 692. — [78]) Oppenheim u. Pfaff, Ebend. 1874, S. 929. — [79]) Norton u. Oppenheim, Ebend. 1877, S. 701. — [80]) Waldschmidt, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1037; Ann. Ch. Pharm. *188*, S. 240. — [81]) Demarçay, Compt. rend. *84*, p. 1087; Dt. chem. Ges. 1877, S. 732, 1177. — [82]) Schnapp, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1953. — [83]) Zeidler, Ebend. 1874, S. 691; 1875, S. 1035; Ann. Chem. *187*, S. 140. — [84]) Ehrlich, Dt. chem. Ges. 1874, S. 690; Ann. Chem. *187*, S. 11. — [85]) Mixter, Dt. chem. Ges. 1874, S. 499. — [86]) Rohn, Ann. Chem. *190*, S. 305. — [87]) Rohrbeck, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1036; Ann. Chem. *188*, S. 229. — [88]) Frankland u. Duppa, Chem. Soc. J. [2] *5*, p. 102; Jahresber. 1867, S. 394. — [89]) Demarçay, Compt. rend. *83*, p. 449; Jahresber. 1876, S. 569. — [90]) Demarçay, Compt. rend. *84*, p. 1032; Dt. chem. Ges. 1877, S. 1176. — [91]) Saur, Dt. chem. Ges. 1874, S. 691; Ann. Chem. *188*, S. 257. — [92]) Bonné, Dt. chem. Ges. 1874, S. 689; Ann. Chem. *187*, S. 1. — [93]) Ehrlich, Dt. chem. Ges. 1874, S. 892. — [94]) Conrad, Ann. Ch. Pharm. *188*, S. 217. — [95]) Rügheimer, Dt. chem. Ges. 1874, S. 691, 892. — [96]) Conrad, Ann. Chem. *188*, S. 226. — [97]) Kressner, Ebend. *192*, S. 135. — [98]) Hardtmuth, Ebend. *192*, S. 142. — [99]) Huggenberg, Ebend. *192*, S. 146. — [100]) Clowes, Dt. chem. Ges. 1875, S. 1208. — [101]) Wislicenus u. Limpach, Ann. Chem. *192*, S. 128. — [102]) Miehle, Ebend. *190*, S. 322. — [103]) Oppenheim u. Precht, Dt. chem. Ges. 1876, S. 323, 1099. — [104]) Lieben u. Rossi, Ann. Ch. Pharm. *159*, S. 74. — [105]) Cahours, Ann. ch. phys. [2] *75*, p. 197. — [106]) Kopp, Ann. Ch. Pharm. *94*, S. 294. — [107]) Delffs, Ebend. *92*, S. 277; Jahresber. 1850, S. 151; 1854, S. 26. — [108]) Schorlemmer, J. pr. Chem. *98*, S. 242; Jahresber. 1866, S. 527. — [109]) Conrad, Ann. Chem. *186*, S. 228. — [110]) Wanklyn, Ann. Ch. Pharm. *149*, S. 44. — [111]) A. W. Hofmann, Ebend. *81*, S. 87. — [112]) Schlagdenhauffen, Jahresber. 1856, S. 576. — [113]) Wurtz, Ann. ch. phys. [4] *3*, p. 149. — [114]) Zinin, Ann. Ch. Pharm. *96*, S. 361. — [115]) Cahours u. Hofmann, Ebend. *100*, S. 358; *102*, S. 295. — [116]) Lieben u. Rossi, Ebend. *158*, S. 168. — [117]) Linnemann, Ebend. *161*, S. 175. — [118]) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] *42*, p. 159; Jahresber.

essigester und Natriumalkoholat (s. unten), nur das Benzylacetat und vielleicht auch die Essigsäureester anderer aromatischer Alkohole machen hiervon eine Ausnahme, indem aromatische Säuren gebildet werden [145]).

Essigsäure-Aethyl.

Orthoessigsäure-Aether, Dreibasisch-Essigsäureäther $CH_3 . C(OC_2H_5)_3$. Bildet sich nach Geuther [150]) bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$ neben anderen Producten. Farblose angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,94 specif. Gewicht bei 22°; zersetzt sich mit H_2O in Essigäther und Alkohol.

Essigäther, Aethylacetat $C_6H_8O_2 = CH_3 . COO . C_2H_5$. Wurde 1759 von Lauragais [4]) entdeckt, und von Dumas und Boullay [4]) und Mohr [17]) genauer untersucht. Ausser den oben angegebenen allgemeinen Methoden *) bildet er sich leicht, wenn Essigsäure im Entstehungszustande mit Alkohol zusammenkommt. Er entsteht daher bei der Oxydation des Alkohols mit Kaliumbichromat [5]) oder Braunstein [6]) und Schwefelsäure, mit chloriger Säure [7]) bei der Einwirkung von Luft auf Alkohol und Platinmohr u. s. w. Das allerdings geringe Vorkommen von Essigäther in manchen Weinen, im Essig [4]), käuflichen Alkohol [8]) etc. lässt sich vielleicht auf solche Bildung zurückführen. Er entsteht ferner bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Acetate [9]), von Essigsäure auf Acetal [10]), von Alkohol auf Amylacetat [11]) und wahrscheinlich auch auf andere Essigester.

Zur Darstellung des Essigäthers wird entweder das Gemisch von Weingeist und Eisessig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, oder ein essigsaures Salz gewöhnlich Natriumacetat mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure destillirt. Nach Beobachtungen von Paterno [12]), die von Schiff bestätigt werden, soll ein etwas wasserhaltiger Alkohol bessere Resultate geben als ein ganz absoluter. Nach Perkin u. Duppa [13]) werden 6 Thle. geschmolzenes Natriumacetat mit einem Gemisch aus 3,6 Thln. 97proc. Alkohol und 9 Thln. Schwefelsäurehydrat übergossen und nach 12stündigem Stehen destillirt. Es ist gut die Mischung des Alkohols und der Schwefelsäure durch Eingiessen des Alkohols in die Schwefelsäure und nicht umgekehrt zu bereiten, sowie dieselbe vorher 24 Stunden stehen zu lassen, ehe man sie mit dem Natriumacetat in Berührung bringt. Auf diese Weise erhält man einen ganz alkoholfreien Essigäther, welcher, ohne vorher gewaschen zu werden, über Chlorcalcium rectificirt werden kann, und dann vollkommen rein ist. Ueber andere Vorschriften zur Bereitung des Essigäthers vergl. Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 778.

1854, S. 575. — [119]) Pierre u. Puchot, Ann. ch. phys. [4] *22*, p. 234; Ann. Ch. Pharm. *163*, S. 282. — [120]) Chapmann u. Smith, Chem. Soc. J. [2] *7*, p. 153; Jahresber. 1869, S. 362. — [121]) Emmerling u. Oppenheim, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1097. — [122]) de Luynes, Ann. ch. phys. [4] *2*, p. 421; Jahresber. 1863, S. 503. — [123]) Butlerow, Zeitschr. Chem. 1867, S. 362; Ann. Ch. Pharm. *144*, S. 6. — [124]) Linnemann, Ann. Ch. Pharm. *162*, S. 12. — [125]) Pierre u. Puchot, Jahresber. 1873, S. 136. — [126]) Dumas u. Péligot, Ann. ch. phys. [2] *58*, p. 46. — [127]) Weidmann u. Schweizer, Pogg. Ann. *43*, S. 593. — [128]) Völkel, Ann. Ch. Pharm. *86*, S. 331. — [129]) Cahours, Compt. rend. *30*, p. 319; Jahresber. 1850, S. 493. — [130]) Pierre, Ann ch. phys. [3] *15*, p. 325; Jahresber. 1847/48, S. 62. — [131]) Pierre u. Puchot, Compt. rend. *75*, p. 1440; Jahresber. 1872, S. 37. — [132]) Kopp, Ann. Ch. Pharm. *55*, S. 181. — [133]) Grimaux, Dt. chem. Ges. 1877, S. 736, 738 Corresp. — [134]) Steiner, Dt. chem. Ges. 1874, S. 1284; vgl. Ebend. S. 504. — [135]) Compt. rend. *53*, p. 1120; Ann. Ch. Pharm. *122*, S. 119. — [136]) Cahours, Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 85. — [137]) Städeler, Ebend. *111*, S. 299. — [138]) Laurent, Ann ch. phys. [2] *63*, p. 382; *64*, p. 328; Jahresber. Berz. *18*, S. 432. — [139]) Brandes, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. *3*, S. 25; Jahresber. 1866, S. 305. — [140]) Pierre u. Puchot, Compt. rend. *69*, p. 506; Ann. Ch. Pharm. *153*, S. 262; *163*, S. 271. — [141]) Rossi, Compt. rend. *70*, p. 129; Ann. Ch. Pharm. *159*, S. 81. — [142]) Chancel, Ann. Ch. Pharm. *151*, S. 303. — [143]) Friedel, Compt. rend. *55*, p. 53; Ann. Ch. Pharm. *124*, S. 327. — [144]) Kessel, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1994. — [145]) Conrad, Ebend. 1877, S. 2225. — [146]) Ladenburg, Ebend. 1870, S. 635. — [147]) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. J. 1876. *2*, p. 357; Jahresber. 1876, S. 333. — [148]) Wolff, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1956. — [149]) Rücker, Ebend. 1877, S. 1954. — [150]) Zeitschr. Chem. 1871, S. 128; Jahresber. 1870, S. 636.

*) Die darauf bezügliche Literatur s. Gmelin-Kraut's Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 777.

Der Essigsäureäthylester ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gew. ist bei $0^0 = 0{,}9105$ [14]), 0,9051 [15]), 0,9066; bei $15^0 = 0{,}8922$ [107]), 0,8981 [bezogen auf Wasser von 4^0 [16])], 0,906 [17]). Seine Ausdehnung zwischen 0^0 und 74^0 ist [14]) $V = 1 + 0{,}0012738\,t + 0{,}0000021914\,t^2 + 0{,}000000011797\,t^3$. Die specif. Wärme ist zwischen 45^0 und $21^0 = 0{,}496$ [46]), 0,474 [43]), 0,4834 [48]). Der Siedepunkt liegt bei 72,8 [58]), 74 unter 756 mm [107]), 74,3 unter 760 mm [14]), 74,6 [43]), 77,0 [44]), 77,5 [19]), 78 bis 78,5 [18]). Dampfdichte 3,087 (ber. 3,079) [47]). Die specif. Wärme des Dampfes ist bei gleichem Gewicht 0,401 [45]), bei gleichem Volumen 1,218 [45]), 1,176 (Buff [4]), die latente Dampfwärme 105,8 für die Gewichtseinheit, 582,0 für das Molekulargewicht [48]). Verdampfungswärme = 154,5. Seine Transpirationszeit ist 0,553 [38]). Sein Brechungsexponent = 1,3672 [107]).

Er löst sich nach älteren Angaben in 7 bis 9 Thln., nach neueren in 11,5 [17]), 11,7 [18]), 12 [19]) Thln. Wasser auf. Beim Schütteln mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge Wasser nimmt er etwa $^1/_{30}$ seines Gewichtes von demselben auf [17]). Mit Alkohol, Aether, Essigsäure lässt er sich in jedem Verhältniss mischen. Er löst Phosphor [20]), wenig Schwefel [23]), viele Harze, Oele und andere organische Substanzen auf und verbindet sich mit manchen Metallchloriden wie Chlorcalcium [21]), Zinnchlorid [22]), Titanchlorid [24]). Mit letzterem sind folgende krystallisirbare Verbindungen dargestellt: $(TiCl_4)_2 . C_4H_8O_2$, kleine gelbe zu Kugeln vereinigte Nadeln, $TiCl_4 . C_4H_8O_2$, krystallinische Masse und $TiCl_4 . 2\,C_4H_8O_2$, aus überschüssigem Essigsäureester in schönen langen Nadeln krystallisirend [24]).

Er dient vielfach als Arzneimittel. Der nach Vorschrift der Pharmacopoe dargestellte ist jedoch meistens nicht rein, sondern enthält gewöhnlich etwas Alkohol, Aether und Wasser, wodurch er theils löslicher in Wasser, theils der Zersetzung unter Freiwerden von Essigsäure leichter unterworfen wird. Durch Waschen mit Lösungen von Kaliumacetat, Potasche, Chlornatrium [25]) lässt sich ihm der Alkoholgehalt, durch Rectification über Chlorcalcium das Wasser entziehen.

Die Reinheit des Essigäthers lässt sich nicht aus seinem specifischen Gewicht erkennen, da ein Gemenge von Wasser und Alkohol oder Aether das gleiche specif. Gewicht besitzen kann. Man verfährt daher am sichersten, wenn man denselben mit überschüssiger titrirter Natronlauge oder Barytwasser im verschlossenen Gefässe verseift und den Ueberschuss mit Normalsäure zurücktitrirt [26]) [27]). Zur Untersuchung auf Alkohol wird Essigäther mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt, das Volum des letzteren darf hierbei höchstens um $^1/_{10}$ zunehmen. Ein Alkoholgehalt lässt sich auch durch Schütteln mit Glycerin erkennen [28]).

Mit 3 Thln. Weingeist vermischter Essigäther stellt den *Spiritus acetico-aethereus*, oder *Sp. aceti dulcificatus* oder *Liquor anodynus vegetabilis Westendorfi* dar, welcher früher meistens durch Destillation von essigsaurem Salz mit Schwefelsäure und überschüssigem Alkohol dargestellt wurde. Der Essigäther dient zum Aromatisiren von Fruchtsäften, Branntweinen, geringeren Weinen, von Speiseessig etc.

Im reinen trocknen Zustande verändert er sich selbst bei Zutritt der Luft nicht, bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird er jedoch nach und nach sauer; an der Luft erhitzt verbrennt er leicht mit gelbweisser Flamme; durch eine nicht ganz rothglühende Röhre geleitet zerfällt er neben wenig Kohlensäure, Sumpfgas und Aceton in Essigsäure und Aethylen [29]).

Mit Brom mischt er sich unter Wärmeentwickelung zu einer Verbindung $(C_4H_8O_2)_2 . Br_3$, welche beim Durchleiten von Luft in die beständigere $C_4H_8O_2 . Br_2$ übergeht [30]). Beim Erhitzen damit bilden sich Bromäthyl und Monobromessigsäure [31]) [33]), bei mehr Brom fast ausschliesslich Dibromessigsäure [32]) und mitunter auch geringe Mengen einer oberhalb 200^0 siedenden, der Zusammensetzung nach aus Pentabromessigäther $C_4H_3Br_5O_2$ bestehenden Flüssigkeit [33]). Ein Dibromessigäther, Essigsäuredibromäthyl $CH_3 . CO . OCHBr . CH_2Br$ bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Aethylidenchloracetat (s. Bd. I, S. 170). Farblose ölige an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche unter 360 mm Druck zwischen 130^0 bis 135^0 siedet und beim Kochen mit Wasser in Essigsäure, Bromwasserstoff und Crotonaldehyd zerfällt [144]).

Chlor wirkt auf den Essigäther schon in der Kälte, stärker in der Wärme und im directen Sonnenlicht substituirend ein. Wie es scheint bilden sich zunächst eine Reihe Substitutionsproducte, bei welchen Wasserstoff im Aethyl ersetzt ist, und erst bei fortgesetzter Einwirkung wird auch der Wasserstoff der Acetylgruppe angegriffen. Schillerup [37]) erhielt ein durch Destillation nicht trennbares Gemenge von $C_4H_7ClO_2$, $C_4H_6Cl_2O_2$ und $C_4H_5Cl_3O_2$ und daneben noch gechlorte Acetale, doch scheinen die letzteren ihre Entstehung einer Verunreinigung des Essigäthers durch Alkohol zu verdanken. Malaguti [35]) und Leblanc [36]) glaubten folgende Substitutionsproducte isolirt zu haben.

Dichloressigäther, Essigsäuredichloräthyl $CH_3 . CO_2 . C_2H_3Cl_2$, metamer mit Dichloressigsäureäthyl und polymer mit Acetylchlorür. Hauptsächlichstes Product der Einwirkung des Chlors im Tageslicht; klare, nach Essigsäure riechende, pfefferartig schmeckende Flüssigkeit von 1,3 specif. Gew., bräunt sich bei 110° und zerfällt bei der Destillation unter Entwickelung von Salzsäure.

Trichloressigäther, Essigsäuretrichloräthyl $CH_3 . CO_2 . C_2H_2Cl_3$, vielleicht auch Monochloressigsäuredichloräthyl $CH_2Cl . CO_2 . C_2H_3Cl_2$, denn bei der Einwirkung von Kalihydrat entsteht das Kaliumsalz einer chlorhaltigen Säure, ist eine dem Dichloressigäther ähnliche Flüssigkeit. Bei weiterer Einwirkung von Chlor entstehen dann Tetra-, Penta- und Hexachloressigäther von noch nicht genügend erforschter Constitution und den specif. Gew. von 1,48 bis 1,69 [36]).

Ein Heptachloressigäther, wahrscheinlich Trichloressigsäuretetrachloräthyl $CCl_3 . CO_2 . C_2HCl_4$, soll in Wasser und Alkohol unlösliche, unter 100° schmelzende Krystalle bilden [36]).

Octochloressigäther, Perchloressigäther $CCl_3 . CO_2 . C_2Cl_5$, polymer mit Trichloracetylchlorid, das letzte Einwirkungsproduct des Chlors im hellsten Sonnenlichte, ist ein farbloses, wie Chloral riechendes, brennend schmeckendes Oel von 1,79 specif. Gewicht bei 25°, welches unter theilweiser Zersetzung bei 245° siedet [36]). Er verwandelt sich leicht durch molekulare Umlagerung in Trichloracetylchlorid, und verhält sich daher Wasser, Alkohol, Kali und Ammoniak gegenüber wie dieses.

Als Essigsäuremonochloräthyl muss das Aethylidenchloracetat $CH_3 . CO . OCHCl . CH_3$ (s. Bd. I, S. 170) betrachtet werden; aus dem durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Jod ein dreifach-gechlorter Essigäther $CH_3 . CO . OCHCl . CHCl_2$ (?), eine zwischen 250° bis 280° nicht unzersetzt siedende fast farblose syrupförmige Flüssigkeit entsteht [144]), die vielleicht identisch mit dem oben erwähnten Trichloressigäther ist.

Chlorkalk mit Aetzkalk gemengt geben mit Essigäther Chloroform [39]); Phosphorchlorür ist bei 100° noch ohne Einwirkung; beim Erhitzen auf 160° bis 180° bildet sich phosphorige Säure, Aethylchlorür und Acetylchlorür [40]). Jod und Aluminium geben Aethyljodür und Aluminiumacetat [147]).

Salzsäure [41]) und Bromwasserstoff zersetzen ihn beim Erwärmen in Essigsäure und Aethylchlorür resp. Aethylbromür; Salpetersäure giebt salpetrigsaures Aethyl. Wasserfreie Oxalsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständiger am Rückflusskühler unter Bildung von Oxalsäureäther und Aethyloxalsäure, Citronensäure unter Bildung von Monäthylcitronensäure ein. Benzoësäure ist dagegen selbst bei 180° ohne Wirkung [42]). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Essigsäure und Aldehyd [49]).

Wasserfreies Kalihydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Essigäther nicht ein [4]), wasserfreier Kalk oder Baryt zersetzen ihn bei 250° vollständig, es entsteht essigsaures Salz und ein Alkoholat, welches erst auf Zusatz von Wasser freien Alkohol liefert [50]). Wässerige Alkalien, noch leichter alkoholische zerlegen ihn schnell in Acetat und Alkohol [4]). Mit Natronkalk erhitzt, bildet sich unter Wasserstoffentwickelung essigsaures Salz [51]). Natriumalkoholat bildet nach Beilstein [52]) sogleich einen gelben gelatinösen Niederschlag, aus einer Verbindung der beiden Körper bestehend, welcher sich rasch unter Abscheidung von krystallisirtem Natriumacetat zersetzt, nach Geuther [53]) wirkt dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei höherer Temperatur unter Bildung von Natracetessigester ein. Eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium giebt Mercaptan und wahrscheinlich Schwefeläthyl [54]), nach Wanklyn [55]) bleibt er mit Kaliumsulfhydrat, selbst bis auf 200° erhitzt, grösstentheils unverändert. Kaliumamid zersetzt ihn unter Bildung von Essigsäure, Ammoniak und eines gelben Harzes [56]). Eigenthümlich ist die Wirkung der Alkalimetalle auf denselben. Nachdem schon Löwig und Weidmann [57]) beobachtet hatten, dass Kalium unter starker Wärmeentwickelung eine weisse krystallinische Masse, aus Essigäther, Kaliumalkoholat und dem Kaliumsalz einer neuen Säure (acetylige Säure) bestehend, bildet, wurde erst von Geuther [58]) (1863), Frankland und Duppa [59]) (1865), und in neuerer Zeit besonders von Wislicenus [60]) die Reaction zwischen Natrium und Essigäther genauer studirt. Aus des Letztern Untersuchungen ergiebt sich, dass die Beobachtung von Geuther, es bilde sich hierbei unter Wasserstoffentwickelung [auf absolut wasser- und alkoholfreien Essigäther wirkt Natrium ohne Wasserstoffentwickelung und erst bei höherer Temperatur ein, Wanklyn [62]), Ladenburg [146]), Oppenheim u. Precht [67])] nur Natriumäthylat und Natracetessigester (Dimethylencarbonäthylennatron, äthyldiacetsaures Natron [58]), im Wesentlichen richtig, dass dagegen Wanklyn's [62]) Annahme eines Triacetylnatriums oder essigsauren Aethylennatriums, wie schon Wichelhaus [63]) hervorhob, gänzlich unbegründet ist, dass

aber auch die Ansichten von Frankland[59]) und Kolbe[61]), welche zur Erklärung der bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Reactionsproduct zwischen Natrium und Essigäther erhaltenen Producte (Aethylester der Buttersäure, Diäthylessigsäure, Aethyl- und Diäthylacetonkohlensäure) hypothetischer Natriumsubstitutionsproducte des Essigäthers zu bedürfen glaubten, nicht den wirklich stattfindenden Vorgängen entsprechen, sondern dass das Auftreten der erwähnten Producte besser durch folgende gleichzeitig neben einander verlaufende und theilweise schon von Geuther[53]) [58]) experimentell festgestellte Reactionen seine Erklärung findet: 1) Das Rohproduct der Einwirkung, ein Gemenge von Natriumäthylat und Natracetessigester, setzt sich mit Jodäthyl zu Jodnatrium, Aether und Aethylacetessigester um. 2) Auf den letzteren wirkt Natriumäthylat unter Bildung von Naträthylacetessigester ein, der 3) theils mit noch vorhandenem Aethyljodür in Diäthylacetessigester sich umsetzt, theils in die Aethylester und Natriumsalze der Essigsäure und Buttersäure zerfällt, welche letztere durch Jodäthyl wiederum in die Aethylester übergeführt werden. 4) Wird der Diäthylacetessigester von dem Natriumäthylat angegriffen und in Ester und Salze der Essigsäure und Diäthylessigsäure zerlegt, wobei die Salze durch das Jodäthyl abermals in die Aethylester verwandelt werden[60]).

Acetessigester.

Dieselben sind in neuerer Zeit durch die Leichtigkeit, mit welcher man von ihnen aus zur Synthese der verschiedensten organischen Verbindungen gelangt, besonders wichtig geworden. Diese von Wislicenus[60]) ausgebildeten „Acetessigestersynthesen" beruhen auf folgenden Thatsachen: Durch Natrium, besonders bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, wie Benzol, Aether etc., oder nach einer verbesserten Methode[65]) durch eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat lässt sich in dem Acetessigester zunächst ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzen; aus diesem Mononatriumacetessigester wird durch Einwirkung der Halogenverbindungen beliebiger organischer Radicale ein monosubstituirter Acetessigester $CH_3 . CO . CHX . COOC_2H_5$ erhalten, welcher bei der neuen Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat ein zweites Wasserstoffatom gegen Natrium austauscht, welch letzteres bei der Einwirkung eines Halogenürs wieder durch ein organisches Radical ersetzt werden kann, so einen disubstituirten Acetessigester $CH_3 . CO . CXY . COOC_2H_5$ bildend.

Der einfache wie die substituirten Acetessigester zerfallen nun bei der Verseifung mit Alkalien in zwei Richtungen, entweder in Kohlensäure und ein Keton resp. Ketonsäure, oder in Essigsäure und eine substituirte Essigsäure, und zwar richtet sich die verschiedene Art der Spaltung nach der Concentration der Alkalilösung[64]). Bei Anwendung verdünnterer Lösungen überwiegt die erstere Spaltung, während mit wachsender Concentration und Basismenge die andere Art der Spaltung zunimmt. Uebrigens ist das quantitative Verhältniss der beiden Processe auch abhängig von der Natur der eingetretenen Radicale, so dass z. B. der Acetsuccinsäureester bei Anwendung verdünnter Lösungen beträchtlich weniger Kohlensäure und Acetopropionsäure als Bernsteinsäure und Essigsäure liefert, und der Acettricarballylsäureester fast nur nach der letzteren Gleichung in Tricarballylsäure und Essigsäure zerfällt[64]).

Ausser dieser zur Synthese der verschiedensten Ketone etc., ein- und mehrbasischer Säuren führenden Verseifung der Acetessigester lassen sich noch durch Wasserstoffaddition die verschiedensten Oxysäuren $CH_3 . CH(OH)CXY . COOH$ direct erhalten, von denen die monosubstituirten Oxybuttersäuren durch Wasserabspaltung in entsprechende Crotonsäuren $CH_3 . CH{=}CX . COOH$ übergeführt werden, während die disubstituirten unter Bildung von Aldehyd und homologen Essigsäuren zerfallen. Durch salpetrige Säure entstehen Nitrosoderivate[66]) [77]), durch Chloroform [78]), Schwefelkohlenstoff[79]) sind auch eigenthümliche Derivate erhalten.

Acetessigsäureäthylester, Aethyldiacetsäure, acetonkohlensaures Aethyl $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure[58]), Chloracetyl[68]) [69]), oder besser Essigsäure[60]) [67]) auf Natracetessigester. Die beste Ausbeute erhält man in folgender Weise: Zu 1 kg Essigäther werden 100 g erbsengrosser Natriumwürfelchen auf einmal hinzugegeben, und nachdem die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat, das Ganze bis zur vollständigen Lösung des Metalles 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf die noch warme Lösung mit 550 g 50proc. Essigsäure und nach dem Erkalten mit noch etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser versetzt; aus der nach dem Schütteln und Waschen sich absetzenden Flüssigkeitsschicht wird der unveränderte Essigäther auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand einer dreimaligen fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse zwischen 175^0 bis 185^0 übergeht[60]).

Farblose obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 178° bis 182° [60]), 180° bis 181° [67]), 180,8° corr. [58]) siedet, das specif. Gew. 1,03 bei 5° [58]) besitzt, Lackmus erst bei Gegenwart von Wasser röthet und mit Eisenchlorid sich dunkelviolett färbt [58]). Er destillirt mit Wasserdämpfen unverändert über, zersetzt sich jedoch bei jeder Destillation zu einem kleinen Theil in Dehydracetsäure. Auf 230° bis 250° erhitzt, spaltet er sich geradezu in Essigäther und Dehydracetsäure [70]) $4\,C_6H_{10}O_3 = C_8H_8O_4 + 4\,C_4H_8O_2$. Mit starken Säuren, sowie mit Wasser bei 150° wird er in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zerlegt; ähnlich wirken Alkalien, doch werden bei letzteren, besonders wenn concentrirt, noch erhebliche Mengen von essigsaurem Salz gebildet. Nascirender Wasserstoff giebt β-Oxybuttersäure (s. Bd. II, S. 281). Verdünnte Permanganatlösung oxydirt ihn zu Essigsäure und Oxalsäure [74]). Durch Brom entsteht ein Additionsproduct [68]) $C_6H_{10}O_3 . Br_2$; nach Conrad [71]) wird gleichzeitig Wasserstoff substituirt und $C_6H_8Br_2O_3 . Br_2$ gebildet; eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillirbar, von 2,320 specif. Gewicht. Chlor liefert ein Disubstitutionsproduct (s. unten). Phosphorpentachlorid giebt zwei isomere Monochlorcrotonsäuren $C_4H_5ClO_2$ (s. Bd. II, S. 815). Mit Blausäure und Salzsäure entsteht eine Oxybrenzweinsäure [72]); mit Anilin erhitzt, bildet sich Aceton, Alkohol und Diphenylharnstoff [73]).

Bei der Einwirkung starker Basen lässt sich ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzen, wodurch Metallderivate des Acetessigesters $CH_3 . CO . CHM . COOC_2H_5$ entstehen.

Aluminiumacetessigester $(C_6H_9O_3)_3 . Al$ scheidet sich aus der mit Acetessigester versetzten Lösung des Kaliumaluminats in schönen glänzenden Krystallnadeln aus, die bei 76° ohne Zersetzung schmelzen, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sich lösen, und beim raschen Erhitzen braun gefärbte aluminiumhaltige Dämpfe geben, beim vorsichtigen Erhitzen sich unzersetzt destilliren lassen [75]).

Bariumacetessigester $(C_6H_9O_3)_2 . Ba$. Bildet sich bei der Einwirkung von Barytwasser auf Acetessigester, als amorphe beim Kochen in kohlensauren Baryt und Aceton zerfallende Verbindung [58]).

Kupferacetessigester $(C_6H_9O_3)_2 . Cu$ scheidet sich beim Vermischen der Natriumverbindung mit Kupferacetat [58]) oder beim Schütteln des Acetessigesters mit einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung als grünes krystallinisches Pulver ab. Er ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in heissem Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Jodäthyl, Brombenzol, und krystallisirt beim Erkalten in schönen glänzenden grün gefärbten Nadeln heraus; er lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen auf 178° als Ganzes sublimiren, schmilzt bei 182° und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur unter Bildung von metallischem Kupfer.

Kobaltacetessigester $(C_6H_9O_3)_2 . Co$ bildet sich beim Schütteln von Acetessigester mit einer ammoniakalischen Kobaltsulfatlösung als rosenrother Niederschlag [75]).

Magnesiumacetessigester $(C_6H_9O_3)_2 . Mg$ und Nickelacetessigester $(C_6H_9O_3)_2 . Ni$ in ähnlicher Weise als weisser oder grüner Niederschlag. Alle drei Verbindungen sind in heissem Benzol oder Aether löslich und krystallisiren beim Erkalten heraus. Die Magnesiumverbindung schmilzt unter Zersetzung bei 240° [75]).

Natracetessigester, äthyldiacetsaures Natron $C_6H_9O_3 . Na$. Bildet neben Natriumäthylat das Hauptproduct der Einwirkung des Natriums auf Essigäther, entsteht auch bei der Einwirkung von Natrium auf Acetessigester, sowie von Natriumäthylat auf Essigäther oder Acetessigäther; krystallisirt aus alkoholhaltigem Aether oder Benzol in federartig gruppirten Nadeln und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser wie die Bariumverbindung. In einer Lösung desselben in Essigäther entsteht auf Zusatz einer Sublimatlösung ein weisser unlöslicher Niederschlag von

Quecksilberacetessigester $(C_6H_8O_3) . Hg$ [68]). Beim Schütteln von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit Acetessigester bildet sich gleichfalls eine feste Masse, welche jedoch ausser der obigen noch eine quecksilberärmere Verbindung, vielleicht $(C_6H_8O_3)_2 . Hg$ beigemengt enthält [76]).

Silberacetessigester ist gleichfalls ein weisser aber sich ausserordentlich rasch zersetzender Niederschlag.

Zink und Blei geben auch Verbindungen, denen jedoch stets viel basisches Salz beigemengt ist.

Dichloracetessigester $C_6H_8Cl_2O_3$, wahrscheinlich $CH_3 . CO . CCl_2 . COOC_2H_5$, entsteht beim Einleiten von Chlor in Acetessigester. Farblose, ätherisch riechende, die Augen heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit vom Siedepunkt 205° bis 207° und dem specif. Gewicht 1,293 bei 16°; zersetzt sich mit Wasser oder verdünnter Salzsäure bei 170° in Dichloraceton, mit Alkalien in Essigäther und Dichloressigäther resp. deren Alkalisalze [71]).

Nitrosoacetessigester[77]) $C_6H_9O_4N = CH_3.CO.CH(NO).COOC_2H_5$ wird erhalten, wenn eine Lösung von 1 Mol. Acetessigester in verdünnter Kalilauge genau mit 1 Mol. salpetrigsaurem Kali versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Man macht die Lösung wieder alkalisch und zieht zunächst den unangegriffen gebliebenen Acetessigester, hierauf nach dem abermaligen Ansäuern den Nitrosoester mit Aether aus. Derselbe hinterbleibt beim vorsichtigen Verdunsten als ein gelbliches Oel, das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Chloroform umkrystallisirt bildet die Säure harte glasglänzende Säulen, zuweilen durchsichtige centimeterdicke glaubersalzähnliche Prismen, die bei 52° bis 54° schmelzen und bei der Destillation total zersetzt werden, und in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser schwieriger löslich sind. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine orangerothe Lösung.

Versetzt man den Acetessigester mit alkoholischem Kali und fügt dann das Kaliumnitrit und die Schwefelsäure hinzu, überlässt nach dem Wiederalkalischmachen die Lösung einige Tage sich selbst, so erhält man beim Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Aether

Nitrosoaceton $C_3H_5O_2N = CH_3.CO.CH_2NO$. Silberglänzende Blättchen, welche in Aether und Wasser sehr leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht destillirbar sind[77]). Es schmilzt bei 65° und siedet im Benzoëätherdampf unter starker Zersetzung. Mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung.

Salpetersaures Diazobenzol giebt mit Acetessigester Azophenylacetessigsäure $CH_3.CO.CH(N_2C_6H_5)COOH$, schöne goldgelbe atlasglänzende Blättchen, welche bei 154° bis 155° schmelzen, in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe sich lösen und hellgelb gefärbte, theilweise schön krystallisirte Salze bilden[66]).

Chloroform wirkt auf den Natracetessigester heftig ein unter Abscheidung von Chlornatrium und Bildung von Oxyuvitinsäure[78]) $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + CHCl_3 = C_9H_6O_5(C_2H_5)_2 + 3HCl + H_2O$. Bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das rohe Reactionsproduct des Natriums und Essigäthers entsteht eine eigenthümliche schwefelhaltige Säure Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4$, welche aus dem in ziegelrothen Nadeln krystallisirenden Natriumsalz $C_{10}H_{13}S_3O_4.Na$ oder dem kirschrothe Nadeln bildenden Calciumsalz $(C_{10}H_{13}S_3O_4)_2.Ca$ in dunkelorangerothen perlmutterglänzenden Schuppen erhalten wird[79]).

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd oder Zinkoxyd auf Acetessigäther entsteht neben etwas Kohlenoxysulfid und Schwefelmetall eine aus Alkohol in kleinen strohgelben Nadeln krystallisirende zwischen 156° bis 162° schmelzende Verbindung[79]) Thiocarbacetessigester $C_7H_8SO_3 = CH_3.CO.C(CS).COOC_2H_5$.

Aethylacetessigester, äthyldiacetsaures Aethyl, äthylacetonkohlensaures Aethyl $C_8H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Natracetessigesters mit Jodäthyl[58])[59]), und daher auch, wenn zu der Auflösung von Natrium in mit Benzol oder Aether verdünntem Acetessigester[60]), oder nach einer verbesserten Methode[65]) zu dem mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (durch Auflösen von Natrium in der 10- bis 12fachen Menge absoluten Alkohols erhalten) versetzten Acetessigester Jodäthyl hinzugesetzt wird.

Farblose, eigenthümlich ätherartig riechende, gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit von 0,998 specif. Gewicht bei 12°, 0,9834 bei 16°, siedet zwischen 195° bis 198°[59]), 198° (corr.)[58]), 195°, ist in kaltem Wasser etwas löslicher als in warmem, färbt sich mit Eisenchlorid nach einiger Zeit blau[58]). Von Alkalien und Barytwasser wird er in Kohlensäure, Alkohol und Aethylaceton zerlegt, bei Anwendung concentrirterer Lösungen wird auch viel Essigsäure und Buttersäure gebildet. Mit wässerigem Ammoniak liefert er zwei in Alkohol und Aether leicht lösliche amidartige Derivate. Das eine $C_8H_{15}NO_2$ krystallisirt in klinorhombischen Tafeln, schmilzt bei 59,5° und ist in Wasser nicht löslich; das andere $C_6H_{11}NO_2$ bildet auch in Wasser lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90°[58]).

Mit Natrium oder Natriumäthylat entsteht Aethylnatracetessigester $C_8H_{13}O_3.Na$ in farblosen schwach glänzenden verfilzten Krystallen; mit Natriumamalgam α-Aethyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CHOH.CH(C_2H_5).COOH$, ein gelblicher, in reinem Wasser löslicher, sich leicht anhydridificirender Syrup, der ein faserig krystallinisches Natriumsalz $C_6H_{11}O_3.Na$, in farblosen Blättchen krystallisirendes Silbersalz $C_6H_{11}O_3.Ag$ und ein basisches Kupfersalz $C_6H_{10}O_3.Cu$ als blaues Pulver bildet, und der beim Erhitzen leicht in die bekannte Aethylcrotonsäure (s. Bd. II, S. 818) übergeführt wird[80]).

Bei der Einwirkung von Chlor entsteht Monochloräthylacetessigester $C_8H_{13}ClO_3 = CH_3.CO.CCl(C_2H_5).COOC_2H_5$, eine nicht ohne Zersetzung zwischen 215° bis 220° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure

auf 180° flüssiges bei 130° siedendes Monochloräthylaceton $CH_3 . CO . CHCl . (C_2H_5)$ bildet [71]).

Phosphorpentachlorid giebt bei 74° bis 75° schmelzende nicht ohne Zersetzung siedende Monochloräthylcrotonsäure $CH_3 . CCl = C(C_2H_5) . COOH$ (?) [81]).

Bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylacetessigester bildet sich, indem der zuerst entstehende Nitrosoäthylacetessigester sogleich unter Kohlensäureabspaltung zerfällt, Nitrosoäthylaceton $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . NO$, schöne weisse bei 53° bis 55° schmelzende, bei 183° bis 187° unter geringer Zersetzung siedende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in kaltem Wasser schwieriger lösliche Krystalle [77]).

Diäthylacetessigester, diäthylacetonkohlensaures Aethyl $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 . CO . C(C_2H_5)_2 . COOC_3H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf den Natriäthylacetessigester [59]), oder nach dem oben erwähnten vereinfachten Verfahren durch successive Behandlung des Acetessigesters mit alkoholischem Natriumäthylat und Jodäthyl. Es ist hierbei nicht nöthig den zuerst gebildeten Monoäthylacetessigester vorher rein abzuscheiden, sondern man kann gleich, nachdem der erste Zusatz von Natriumäthylat und Jodäthyl stattgefunden hat, zu dem Reactionsproduct eine zweite Portion Natriumäthylat und Jodäthyl eintragen [65]).

Farblose etwas ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmack, siedet bei 210° bis 212° [59]), 216° bis 218° [60]), specif. Gewicht 0,9738 bei 20° [59]), ist unlöslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Wässerige und weingeistige Alkalien geben Kohlensäure und Diäthylaceton (s. Heptylverbindungen) und gleichzeitig Essigsäure und Diäthylessigsäure (s. Bd. II, S. 398). Natriumäthylalkoholat giebt beim Erhitzen hauptsächlich Diäthylessigsäure und Essigsäure; metallisches Natrium ist ohne weitere Einwirkung auf denselben. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Diäthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3 . CH(OH) . C(C_2H_5)_2 . COOC_2H_5$ verwandelt, eine dickliche, in Wasser schwer lösliche, leicht in ein Esteranhydrid übergehende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen fast glatt in Aethylaldehyd und Diäthylessigsäure sich spaltet, und ein in schönen Blättchen krystallisirendes Natriumsalz $C_8H_{15}O_3Na + 6H_2O$ und ein schwer lösliches Silbersalz $C_8H_{15}O_3 . Ag$ und basisches Kupfersalz $C_8H_{14}O_3 . Cu$ bildet.

Allylacetessigester $C_9H_{14}O_3 = CH_3 . CO . CHC_3H_5 . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Allyljodür auf Natriumacetessigester [83]) als eine bei 205° bis 207° siedende wasserhelle Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,982 bei 20°. Durch Barytwasser spaltet er sich in das mit Metaceton, Mesityloxyd und Dumasin isomere Allylaceton $CH_3 . CO . CH_2 . C_3H_5$, ein farbloses, bei 130° siedendes, mit Natriumdisulfit sich nicht verbindendes, bei der Oxydation Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure gebendes Oel; durch Natriumäthylat in die mit Angelicasäure, Methylcrotonsäure und Tiglinsäure isomere Allylessigsäure resp. deren Aethylester $C_3H_5 . CH_2 . COOC_2H_5$, eine bei 140° bis 142° siedende Flüssigkeit. Die freie Säure ist ein farbloses bei 182° siedendes, in Wasser wenig lösliches Oel, das bei der Oxydation Bernsteinsäure und Ameisensäure giebt, und deren Kaliumsalz $C_5H_7O_2 . K$ in glänzenden Schuppen, Calciumsalz $(C_5H_7O_2)_2 . Ca + 2H_2O$ in Blättern, basisches Kupfersalz körnig krystallisirt [83]).

Mit Natriumamalgam entsteht aus dem Allylacetessigester α-Allyl-β-Oxybuttersäure $CH_3 . CHOH . CH(C_3H_5) . COOH$, ein gelblicher Syrup, welcher mit den Alkalien und Baryt leicht lösliche neutrale, mit Kupfer und Zink vorzugsweise basische Verbindungen bildet [83]).

Natrium löst sich unter Wasserstoffentwickelung direct zu Natrallylacetessigester auf, welcher mit Jodallyl Diallylacetessigester $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 . CO . C(C_3H_5)_2 . COOC_2H_5$ bildet. Farbloses, schwach riechendes, bei 239° bis 241° siedendes Oel [148]) von 0,948 specif. Gewicht bei 25° gegen Wasser von 17,5°. Durch verdünnte Alkalien bildet sich vorzugsweise Diallylaceton $CH_3CO . CH(C_3H_5)_2$, eine farblose zwischen 174° bis 175° siedende Flüssigkeit; durch stärkere Alkalien Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2 . COOH$ als ölige zwischen 221° bis 222° siedende Flüssigkeit, ein zerfliessliches Kaliumsalz, ein krystallisirbares in heissem Wasser schwerer als in kaltem lösliches Calciumsalz $(C_8H_{11}O_2)_2 . Ca + 2H_2O$ und ein fast unlösliches in glänzenden Schüppchen zu erhaltendes Silbersalz $C_8H_{11}O_2 . Ag$ gebend [148]).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht nur Kohlensäure und Oxalsäure.

Benzylacetessigester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 . CO . CH(C_7H_7) . COOC_2H_5$. Bildet sich langsam bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natracetessigester [84]); dicke gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, von 1,083

specif. Gewicht, bei 18° nicht unzersetzt destillirbar, in Alkohol und Benzol leicht löslich. Alkoholisches Kali bildet Methylphenäthylketon, eine bei 235° bis 236° siedende, schwach aromatisch riechende, mit Natriumdisulfit sich verbindende Flüssigkeit von dem specif. Gewicht 0,989 bei 23,5° gegen Wasser von 17,5°, und eigenthümlicher Weise Dibenzylessigsäure (s. Bd. I, S. 1189). Mit Natrium entsteht unter Wasserstoffentwickelung Benzylnatracetessigester $C_{13}H_{15}O_3.Na$, eine feste wachsartige Masse, welche mit Benzylchlorid aufs Neue zusammengebracht

Dibenzylacetessigester $C_{20}H_{22}O_3 = CH_3 . CO . C(C_7H_7)_2 . COOC_2H_5$ als hellbräunliche ziemlich dicke Flüssigkeit giebt. Mit nascirendem Wasserstoff geht der Benzylacetessigester in α-Benzyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CHOH.CH(C_7H_7).COOH$, eine aus Wasser umkrystallisirbare bei 152° bis 155° schmelzende Säure, deren Bariumsalz $(C_{11}H_{13}O_3)_2 . Ba + 2H_2O$ in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt, und deren basisches Zink- und Kupfersalz weisse oder bläulichgrüne Niederschläge bildet.

Isobutylacetessigester, Acetisocapronsäureester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 . CO . CH(CH_2CH . CH_3 . CH_3) . COOC_2H_5$. In der bekannten Weise durch Einwirkung von Isobutyljodür auf Natracetessigester erhalten, ist ein farbloses bei 217° bis 218° siedendes Oel, von schwachem Geruch und dem specif. Gewicht 0,951 bei 17,5°. Durch Barytwasser wird er theils in Kohlensäure und Methylisoamylketon (s. Heptylverbindungen), theils in Essigsäure und Isobutylessigsäure, welche von der aus Gährungsamylalkohol dargestellten verschieden ist (s. Bd. II, S. 397), gespalten [86]).

Diisobutylacetessigester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 . CO . C(C_4H_9)_2 . COOC_2H_5$. Eine bei 250° bis 253° siedende angenehm riechende Flüssigkeit von 0,947 specif. Gewicht bei 10°, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther [85]).

Methylacetessigester, äthyldiacetsaures Methyl, methylacetonkohlensaures Aethyl $C_7H_{12}O_3 = CH_3 . CO . CHCH_3 . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Methyljodür auf Natracetessigester [87]). Farblose bei 185° bis 186°, 186,5° (corr.) siedende Flüssigkeit von 1,009 specif. Gew. bei 0°. Durch Alkalien zerfällt er in Methylaceton, Alkohol und Kohlensäure; durch Natriumamalgam wird er zu α-Methyl-β-Oxybuttersäure $CH_3 . CH(OH) . CH(CH_3) . COOH$ reducirt, ein gelber Syrup, der allmälig in ein Esteranhydrid übergeht, ein krystallinisches Natriumsalz $C_5H_9O_3 . Na$, syrupförmiges Calciumsalz und glänzende Blättchen eines Silbersalzes $C_5H_9O_3 . Ag$ giebt, und beim Erhitzen für sich oder mit Jodwasserstoffsäure [149]) in α-Methylcrotonsäure (s. Bd. II, S. 818) übergeht [87]).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylacetessigester entsteht Monochlormethylcrotonsäure $CH_3 . CCl=CCH_3 . COOH$, lange schmale bei 67° [81]), 69,5° [149]) schmelzende, bei 209° bis 210° siedende [81]) Blättchen, welche durch Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung in eine noch nicht näher untersuchte Sulfosäure, und durch Alkalien in Monochlorbutylen und Kohlensäure übergehen [81]). Das Bariumsalz $(C_5H_6ClO_2)_2.Ba$ und Natriumsalz $C_5H_6ClO_2.Na$ sind sehr zerfliesslich und krystallisiren nur schwer; das Silbersalz $C_5H_6ClO_2.Ag$ ist schwer löslich; der Aethylester $C_5H_6ClO_2.C_2H_5$ siedet zwischen 173° bis 177° [149]).

Durch salpetrige Säure [77]) entsteht je nach Umständen Nitrosomethylaceton $CH_3.CO.CH(CH_3).NO$ oder Nitrosopropionsäure $CH_3.CH(NO).COOH$. Die erstere Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in überschüssigem wässerigen Kali gelösten Methylacetessigester; es krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden elaïdinsäureähnlichen Blättern, aus Chloroform in weissen Prismen von eigenthümlich süsslichem Geruch, schmilzt bei 74°, siedet unzersetzt bei 185° bis 186°, Dampfdichte 3,51 (ber. 3,49), und löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, und in Alkalien mit gelber Farbe; mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine corallinrothe Lösung [77]).

Die letztere Verbindung entsteht, wenn Methylacetessigester in alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser verdünnt und dann mit salpetriger Säure behandelt wird. Es bildet sich zuerst der Nitrosopropionsäureäthylester, ein in atlasglänzenden bei 94° schmelzenden, und unter geringer Zersetzung bei 233° siedenden Nadeln oder Prismen krystallisirender Körper, der, wenn er einige Tage mit der alkalischen Lösung in Berührung gelassen, verseift wird. Die freie Säure bildet kleine körnige weisse, in Aether schwer lösliche Krystalle, welche weder schmelzbar noch flüchtig sind, sich aber bei 177° plötzlich unter heftiger Gasentwickelung zersetzen. Die Nitrosopropionsäure und deren Ester lösen sich in Alkalien farblos, und geben auch mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaction. Das Silbersalz $C_3H_4NO_3 . Ag$ ist ein weisser wenig lichtempfindlicher Niederschlag [77]).

Dimethylacetessigester. Dimethylacetonkohlensaures Aethyl $C_8H_{14}O_3 = CH_3 . CO . C(CH_3)_2 . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Rohproduct der Reaction zwischen Natrium und Essigäther, glatter bei Anwendung des Methylnatracetessigesters. Farblose ölige, angenehm aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, siedet bei 184°, specif. Gew. 0,9913 bei 16°, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Alkalien zerfällt er in Dimethylaceton, Kohlensäure und Alkohol, indem gleichzeitig auch Isobuttersäure und Essigsäure auftreten.

Phosphorpentachlorid giebt Monochlordimethylcrotonsäure, Chlorvinyldimethylessigsäure $CH_2 = CCl . C(CH_3)_2 . COOH$, klinorhombische bei 63° bis 64° schmelzende Krystalle [81]).

Aethylmethylacetessigester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 . CO . C(C_2H_5) . (CH_3) . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Methyljodür auf Natriumäthylacetessigester [91]) als farbloses Oel vom Siedepunkt 198°; specif. Gew. 0,974 bei 22° gegen Wasser von 17,5°, wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, Natrium wirkt nicht mehr ein; durch Natriumäthylat entsteht Essigsäure und Aethylmethylessigsäure (s. Valeriansäure). Mit Natriumamalgam α-Aethylmethyl-β-Oxybuttersäure $CH_3 . CH(OH) . C(CH_3)(C_2H_5) . COOH$, ein in Wasser leicht, in Salzlösungen wenig löslicher Syrup, welcher sich leicht anhydridificirt und ein warzenförmig krystallisirendes Natriumsalz $C_7H_{13}O_3 . Na$, ein glänzende Blättchen bildendes Silbersalz $C_7H_{13}O . Ag$, und ein unlösliches basisches Kupfersalz $C_7H_{12}O_3 . Cu$ giebt [91]).

Isopropylacetessigester, Acetvaleriansäureester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 . CO . [CH . CH(CH_3)_2] . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Isopropyljodür auf Natracetessigester [88]) [89]). Farbloses, nach feuchtem Stroh riechendes, scharf schmeckendes Oel, vom Siedepunkt 201° [89]), 200° bis 202° unter 758 mm [88]), spec. Gew. 0,9805 bei 0°, Dampfdichte 5,94 (ber. 5,92 [88]), unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, färbt sich mit Eisenchlorid blassviolett, zerfällt mit Alkalien in Kohlensäure, Alkohol und Isobutylmethylketon $CH_3 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$, eine leicht bewegliche, campherartig riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom Siedepunkt 114° bei 758 mm, specif. Gew. 0,8189 bei 0°, Dampfdichte 3,455 [88]).

Phosphorpentachlorid giebt die bei —25° erstarrende, bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzende Monochlorisopropylcrotonsäure $CH_3 . CCl = C(C_3H_7) . COOH$ [89]).

Durch Brom entstehen je nach der Menge desselben mono- und disubstituirte Producte, welche nach Behandlung mit alkoholischem Kali krystallisirte Säuren von der Zusammensetzung $3\,C_6H_8O_2 + H_2O$ und $3\,C_6H_8O_3 + H_2O$ geben [90]).

Benzoylacetessigester $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 . CO . CH(CO . C_6H_5) . COOC_2H_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Natracetessigester. Dickliche schwach angenehm riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,14 bei 21,5° gegen Wasser von 17,5°. Bei der Destillation zersetzt er sich wesentlich in Benzoëäther, Kohlensäure und Kohlenoxyd, bei der Verseifung mit Alkalien und Wasser in Benzoësäure, Essigsäure und Phenylmethylketon [92]).

Acetmalonsäureester $C_9H_{14}O_5 = CH_3 . CO . CH(COOC_2H_5) . COOC_2H_5$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natracetessigester [93]), als ein unter theilweiser Zersetzung in Dehydracetsäure zwischen 238° und 240° siedendes farbloses Oel, von 1,080 specif. Gew. bei 23°.

Acetsuccinsäureester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3 . CO . CH(CH_2 . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$. Wird durch Einwirkung von Monochloressigsäureester auf Natracetessigester dargestellt. Farblose schwach ätherartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,079 bei 21° gegen Wasser von 17,5°, siedet unzersetzt bei 254° bis 256°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch weingeistige und wässerige Alkalien wird er in Bernsteinsäure und Essigsäure, durch Barytwasser hauptsächlich in Kohlensäure, und die mit Levulinsäure wahrscheinlich identische β-Acetopropionsäure $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$, eine in grossen Tafeln krystallisirende sehr hygroskopische, bei 31° schmelzende, ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Zinksalz $(C_5H_7O_3)_2 . Zn$ und Calciumsalz und einen bei 203° bis 205° siedenden Aethylester $C_5H_7O_3 . C_2H_5$ gebende Verbindung [94]).

Durch Natriumamalgam entsteht Aethylidenhydratsuccinsäure $CH_3 . CH(OH) . CH(COOH) . CH_2 . COOH$, eine syrupförmige, bei längerem Stehen über Schwefelsäure sich leicht anhydridificirende, bei der trocknen Destillation theilweise in Aldehyd und Bernsteinsäure zerfallende Verbindung (Gantter).

Diacetsuccinsäureester $C_{12}H_{18}O_6 = CH_3 . CO . CH(COOC_2H_5) . CH(COOC_2H_5) . CO . CH_3$. Bildet sich bei genauer Zersetzung des Natracetessigesters mit Jod [95]).

Farblose durchsichtige, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche rhombische Tafeln, welche bei 77° schmelzen und sich dabei schon theilweise zersetzen.

α-Methylacetsuccinsäureester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 . CO . C(CH_3) . (CH_2 . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$. Bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das bei der Einwirkung von Natrium auf Acetsuccinsäureester resultirende Natriumderivat $CH_3 . CO . CNa (CH_2 . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$ [97]). Farbloses, schwach riechendes, bei 263° siedendes Oel von 1,067 specif. Gewicht.

β-Methylacetsuccinsäureester $CH_3 . CO . CH [CH(CH_3) . COOC_2H_5] . COOC_2H_5$. Bildet sich durch Einwirkung von α-Brompropionsäureäthylester auf Natracetessigester [96]). Farblose bei 257° bis 259° siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,061 bei 27° gegen Wasser von 17,5° [98]). Beide Ester spalten sich durch Alkalien in Methylbernsteinsäure (s. Brenzweinsäure Bd. II, S. 218) und eine kleine Menge β-Acetobuttersäure im ersten, und β-Acetoisobuttersäure im zweiten Fall.

α-β-Dimethylacetsuccinsäureester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 . CO . C(CH_3) . [CH(CH_3) . COOC_2H_5] . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumderivat des β-Methylacetsuccinsäureesters [98]) als ein fast farbloses zwischen 270° und 272° siedendes Oel, von 1,057 specif. Gew. bei 27° gegen Wasser von 17,5°. Durch Alkalien spaltet er sich in Dimethylbernsteinsäure $(COOH) . CH(CH_3) . CH(CH_3) . (COOH)$ und wenig Acetovaleriansäure [98]).

α-Aethylacetsuccinsäureester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 . CO . C(C_2H_5) . (CH_2 . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natracetsuccinsäureester [99]) als ein bei 263° bis 265° siedendes Oel, welches von Natrium nicht mehr angegriffen wird, mit alkoholischem Kali aber sich in eine bei 98° schmelzende Aethylbernsteinsäure und eine kleinere Menge β-Acetopentylsäure $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . CH_2 . COOH$ spaltet.

Ein isomerer β-Aethylacetsuccinsäureester $CH_3 . CO . CH [CH(C_2H_5) . COOC_2H_5] . COOC_2H_5$ wurde durch Einwirkung von α-Brombuttersäureester auf Natracetessigester erhalten [100]). Farbloses bei 262° siedendes Oel, wird von Natrium unter stürmischer Wasserstoffentwickelung angegriffen.

Acetglutarsäureester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 . CO . CH(CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthylester auf Natracetessigester [101]), fast farbloses zwischen 271° und 272° siedendes Oel, vom specif. Gew. 1,0505 bei 14° gegen Wasser von 17,5°. Durch alkoholisches Kali wird er unter Bildung von Glutarsäure (s. d. Art. und Brenzweinsäure Bd. II, S. 227) zerlegt.

α-Methylacetglutarsäureester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 . CO . C(CH_3) . (CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5) . COOC_2H_5$. Entsteht in analoger Weise aus dem Methylnatracetessigester als eine bei 280° bis 281° siedende Flüssigkeit, von 1,043 specif. Gew., beim Verseifen mit alkoholischem Kali α-Methylglutarsäure gebend [101]).

Acettricarballylsäureester $C_{14}H_{22}O_7 = CH_3 . CO . C(CH_2 . COOC_2H_5)_2 . COOC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Monochloressigäther auf Natracetsuccinsäureester [102]) als gelbbraun gefärbtes dickliches Oel, welches bei der Destillation in Tricarballylsäureäthylester neben gasförmigen und kohligen Producten zersetzt wird und beim Verseifen mit Alkalien Tricarballylsäure (s. Bd. II, S. 429) giebt.

Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$. Wurde von Geuther [58]) als Zersetzungsproduct des Natracetessigesters durch die Hitze beobachtet. Sie bildet sich in grösserer Menge beim Erhitzen des Acetessigesters in zugeschmolzenen Röhren auf 250° [70]), oder reichlicher beim Durchleiten der Dämpfe desselben durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte und nicht ganz bis zur Rothgluth erhitzte Röhre [103]). Nadel- oder tafelförmige rhombische Krystalle, schmilzt bei 108,6° bis 109° [58]), 108,5° [103]), siedet unter theilweiser Verkohlung bei 269° [103]) (269,6° corr.) [58]), und löst sich in etwa 1000 Thln. Wasser von 6° [58]), leichter in siedendem, sowie in heissem Alkohol und in Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbe, in concentrirter Lösung eine orangerothe Färbung; aus concentrirter Salzsäure und Salpetersäure krystallisirt sie unverändert heraus, auch concentrirter Schwefelsäure gegenüber verhält sie sich äusserst stabil, dagegen wird sie von Alkalien leicht unter Bildung von Kohlensäure, Aceton und Essigsäure zerlegt [103]); mit Baryt- oder Kalkwasser auf 160° erhitzt, bildet sich ausserdem noch eine die Reactionen des Orcins zeigende krystallisirbare, mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) eine in mikroskopischen Nadeln bei 187° schmelzende, in Wasser leichter lösliche Substanz [103]).

Bariumsalz $(C_8H_7O_4)_2 . Ba + 2H_2O$. Krystallisirt in rhombischen sehr leicht löslichen Tafeln [58]).

Calciumsalz $(C_8H_7O_4)_2 . Ca$ (bei 150° getrocknet). Dicke rhombische Säulen [58]).

Natriumsalz $(C_8H_7O_4) . Na + 2H_2O$. Lange leicht lösliche Nadeln [58]).

Kupfer-, Silber- und Zinksalze werden beim Fällen als krystallinische Niederschläge erhalten [58]).

Aethylester $C_8H_7O_4 . C_2H_5$. Bei 91,6° schmelzende Krystalle [103]).

Methylester $C_8H_7O_4 . CH_3$. Gelbe vierseitige bei 91° schmelzende Prismen [103]).

Das Amid $C_8H_7O_3 . NH_2$ wird beim Eindampfen der Lösung des Aethylesters oder der freien Säure in alkoholischem Ammoniak in zu Kugeln vereinten Krystallnadeln erhalten, welche bei 208,5° schmelzen und schon unterhalb dieser Temperatur sublimiren. Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich [103]).

Das Anilid $C_8H_7O_3 . NHC_6H_5$ entsteht beim Erwärmen der freien Säure mit überschüssigem Anilin. Feine weisse in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird aber beim Erhitzen für sich zersetzt. In verdünnter Salzsäure löst es sich und giebt mit Platinchlorid ein sehr zersetzbares Doppelsalz [103]).

Das Chlorid $C_8H_6O_2 . Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Phosphoroxychlorid gelöste Dehydracetsäure. Schwach röthlich gefärbte, bei 101° schmelzende, nicht unzersetzt destillirbare, mit Wasserdämpfen dagegen unzersetzt flüchtige Nadeln [103]).

Monochlorhydracetsäure $C_8H_7ClO_4$ entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform als klein-krystallisirte bei 93° schmelzende Nadeln [103]).

Monobromdehydracetsäure $C_8H_7BrO_4$ wird in ähnlicher Weise erhalten und bildet gelbliche bei 134° schmelzende Krystallkörner [103]).

Essigsäure-Amyl.

Normales Amylacetat $C_7H_{14}O_2 = CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$. Entsteht bei der Einwirkung von normalem Amyljodür auf Silberacetat [104]). Es siedet bei 148,4° (corr. unter 737 mm), specif. Gew. 0,8963 bei 0°, 0,8792 bei 20°, 0,8645 bei 40°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Gährungsamylacetat $C_7H_{14}O_2 = CH_3COO . C_5H_{11}$. Wurde 1840 von Cahours [105]) aus dem gewöhnlichen Amylalkohol dargestellt, und besteht daher wie dieser aus einem Gemenge einer optisch activen $[(C_2H_5 . CH_3)CH . CH_2O . CO . CH_3]$ und inactiven $[(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2O . CO . CH_3]$ Modification. Man erhält ihn am besten, wenn man eine Mischung aus gleichen Theilen Fuselöl und Eisessig mit ½ Thl. Schwefelsäure versetzt und einige Zeit im Wasserbade digerirt oder der Destillation unterwirft. Er entsteht ferner beim Erhitzen von Essigäther mit Amylalkohol [11]).

Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von gewürzhaftem ätherartigen Geruch. Er siedet bei 125° [47]) [105]), 133,3°, 137° bis 138° [106]), 140° [108]); sein specif. Gewicht ist 0,8837 bei 0°, 0,8692 [106]), 0,8733 bei 15° [108]), 0,8762 bei 15° bezogen auf Wasser von 4° [16]), 0,863 [107]) bei 10°. Seine Ausdehnung [106]) zwischen 0° und 125°:

$$V = 1 + 0{,}0011501\,t - 0{,}00000009046\,t^2 + 0{,}000000013015\,t^3,$$

seine Dampfdichte 4,46 (ber. 4,50), sein Brechungsexponent [107]) 1,390.

Er löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, seine alkoholische Lösung besitzt den Geruch der Bergamottbirnen, der durch den Zusatz von 1/10 Thl. Essigäther sowie etwas Citronensäure u. dgl. noch deutlicher hervortritt (Birnessenz) [111]).

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Valeriansäure und Essigsäure [49]). Chlor liefert Substitutionsproducte, von denen ein zweifach-gechlortes Amylacetat als eine farblose nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit isolirt wurde; bei weiterer Einwirkung im Sonnenlicht entsteht ein krystallinisches Product [105]). Phosphorchlorür erzeugt Acetylchlorür, Amylchlorür und phosphorige Säure [112]). Natrium wirkt ähnlich wie auf den Aethylester [109]) [110]); durch Essigsäure lässt sich aus dem Einwirkungsproduct Acetessigsäureamylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 . CO . CH_2 . COOC_5H_{11}$ isoliren [109]). Farblose im Geruch an Amylacetat erinnernde Flüssigkeit, siedet bei 223°, specif. Gewicht 0,954 bei 10° gegen Wasser von 17,5°. Mit Eisenchlorid entsteht eine rothe Färbung; durch Natrium wird ein Wasserstoffatom ersetzt unter Bildung von Natracetessigsäureamylester, das mit Jodäthyl den Aethylacetessigsäureamylester $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . COOC_5H_{11}$, eine farblose, angenehm riechende, bei 233° bis 236° siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,937 bei 26° gegen Wasser von 17,5° liefert. Bei der Einwirkung von Chlor auf beide Ester entstehen analoge Substitutionsproducte wie bei den Acetessigsäureäthylestern [109]).

Secundäres Amylacetat, essigsaures Amylen. Wurde von Wurtz[113]) durch Einwirkung von Silberacetat auf jodwasserstoffsaures Amylen (s. Bd. I, S. 439) als farblose verschieden von Amylacetat riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 125° erhalten.

Essigsäure-Allyl.

Allylacetat $C_5H_8O_2 = CH_3 . COOC_3H_5$. Wurde bei der Einwirkung von Allyljodür auf Silberacetat erhalten[114]) [115]). Farblose Flüssigkeit von Essigäther ähnlichem nur schärferem Geruch, siedet bei 98° bis 100° [115]), 105° [114]), ist leichter als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Essigsäure-Butyl.

Normales Butylacetat $C_6H_{12}O_2 = CH_3 . COOCH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$. Wurde durch Einwirkung von normalem Butyljodür oder -bromür auf Silberacetat erhalten[116]) [117]). Angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 124,36° [117]), 125,1° [116]) unter 740 mm siedet und das specif. Gewicht 0,9000 bei 0°, 0,8817 bei 20° [116]), 0,8736 bei 23° [117]), 0,8659 bei 40° [116]), bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, besitzt. 1 Thl. löst sich in 90 Thln. Wasser von 20° [117]).

Isobutylacetat $CH_3 . COOCH_2 . CH(CH_3)_2$. Wurde von Wurtz[118]) durch Zersetzung von Isobutyljodür mit Silberacetat erhalten. Angenehm nach Bananen oder Ananas riechende Flüssigkeit, siedet bei 114°, 113° bis 115°, 116,5° unter 764 mm [119]); spec. Gew. 0,8845 [118]), 0,9052 bei 0°, 0,8668 bei 37,1°, 0,8328 bei 68,9°, 0,7972 bei 99,75° [119]); Dampfdichte 4,07 (ber. 4,02); Brechungsindex [125]) 1,3901 bei 15° bis 16°. Natrium löst sich ohne Wasserstoffentwickelung darin auf; aus dem Einwirkungsproduct lässt sich leicht [121])

Acetessigsäure-Isobutylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 . CO . CH_2 . COOC_4H_9$ erhalten, eine wasserhelle schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,979 bei 0°, 0,932 bei 23° und dem Siedepunkt 202° bis 206°. Er zerfällt bei jeder Destillation unter Bildung von Dehydracetsäure [121]).

Secundäres Butylacetat, essigsaures Butylen $CH_3 . COO . CH(CH_3) . CH_2 . CH_3$. Bildet sich [122]) aus dem secundären Butyljodür (s. Bd. II, S. 307) als farbloses durchdringend und gewürzhaft riechendes Oel vom Siedepunkt 111° bis 113°.

Tertiäres Butylacetat, essigsaures Trimethylcarbinyl $CH_3 . COO . C(CH_3)_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Silberacetat auf tertiäres Butyljodür [123]). Auch bei der Einwirkung von Silberacetat auf Isobutyljodür bei Gegenwart von Eisessig soll es sich bilden [124]). Gewürzhaft riechende, gegen 96° siedende, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit.

Essigsäure-Methyl.

Methylacetat $C_3H_6O_2 = CH_3 . COOCH_3$. Isomer mit Aethylformiat und Propionsäure. Wurde 1835 von Dumas und Péligot [126]) dargestellt. Er findet sich im leichten Holztheeröl [128]) und daher oft in beträchtlicher Menge im rohen Holzgeist [127]) [129]).

Zu seiner Darstellung destillirt man ein Gemenge von 2 Thln. Holzgeist und je 1 Thl. Eisessig und concentrirte Schwefelsäure [126]), oder gleiche Theile Holzgeist und essigsaures Kali mit 2 Thln. Schwefelsäure [127]).

Farblose angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 59,5° [130]) [131]), 58° [47]) [126]), 56,3° [14]), 55° [43]); specif. Gew. 0,956 bei 0° [14]), 0,908 bei 21° [132]), 0,919 bei 22° [126]), 0,867 bei 0° [130]). Die Ausdehnung [14]) beträgt zwischen 0° und 52°: $V = 0{,}0012779\,t + 0{,}000003947\,t^2 - 0{,}000000003639\,t^3$; specif. Wärme (zwischen 41° und 21°) 0,507 [46]); latente Dampfwärme für gleiches Gewicht 110, für gleiches Volumen 303; Dampfdichte 2,563 [126]), 2,595 [47]) (ber. 2,585). Er löst sich ziemlich leicht in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in Methylätherschwefelsäure und Essigsäure [127]). Chromsäure oxydirt ihn zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser [49]).

Durch Einwirkung von Brom bilden sich nur Brommethyl und gebromte Essigsäuren [133]) [134]). Das von Cloëz [135]) erhaltene und mit dem Bromoxaform von Cahours [136]) aus Citronensäure identisch gefundene fünffach-gebromte Methylacetat ist Pentabromaceton und verdankt seine Entstehung einem nie fehlenden Gehalt des gewöhnlichen Methylacetats an Aceton [133]) [134]). Ebenso ist der von Cloëz [135]) bei der Einwirkung von Chlor in der Wärme und im Sonnenlicht auf Methylacetat erhaltene Hexa- und Pentachloressigsäuremethylester wahrscheinlicher Hexa- und Pentachloraceton [137]) (s. Bd. II, S. 736).

Wirkt Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ein, so bildet sich nach Malaguti [35]) Dichlormethylacetat $CH_3 . CO_2 . CHCl_2$, eine zwischen 145° bis 148°

nicht unzersetzt siedende, durch Wasser schneller, durch Alkalien in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegbare Flüssigkeit von stechendem Geruch, süssem nachher knoblauchartig brennendem Geschmack und dem specif. Gewicht 1,25; Laurent [138]) erhielt Trichlormethylacetat $CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl_2$ (?), eine nach wiederholtem Rectificiren bei 145° unzersetzt siedende und durch Kalilauge in ein chlorhaltiges Oel, Ameisensäure und Salzsäure zersetzt werdende Flüssigkeit. Auch hier lassen sich die verschiedenen von Malaguti und Leblanc erhaltenen Resultate möglicher Weise auf einen wechselnden Acetongehalt des essigsauren Methyls zurückführen.

Bei der Einwirkung von Chlorkalk soll Chloroform [39]) entstehen, doch bedarf diese Angabe noch der Bestätigung. Alkalien verseifen ihn leicht, trockner Natronkalk erzeugt unter heftiger Wasserstoffentwickelung essigsaures und ameisensaures Salz.

Durch Einwirkung von Natrium entsteht Methylalkoholat und Natracetessigsäuremethylester (methyldiacetsaures Natron), eine farblose Salzmasse, welche schwer in reinem, leichter in alkoholhaltigem Aether löslich ist, und beim Kochen unter Bildung von Kohlensäure, Aceton und Methylalkohol zerfällt [139]). Mit Essigsäure entsteht

Acetessigsäuremethylester, Methyldiacetsäure $C_5H_8O_3 = CH_3CO \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Farblose Flüssigkeit von obstartigem Geruch, siedet bei 169° bis 170°, specif. Gewicht 1,037 bei 9°, giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische kirschrothe Färbung. Bei der Destillation wird wie bei dem Aethylester stets ein kleiner Theil in Dehydracetsäure übergeführt [139]).

Kupferacetessigsäuremethylester $(C_5H_7O_3)_2 \cdot Cu + 2H_2O$. Scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zu dem mit Barytwasser versetzten Ester in blassgrünen in Alkohol unlöslichen Krystallen ab [139]).

Aethylacetessigsäuremethylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOCH_3$. Entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf die entsprechende Natriumverbindung. Farblose Flüssigkeit, siedet bei 189,7°; specif. Gewicht 0,995 bei 14°. Er unterscheidet sich von dem isomeren Methylacetessigsäureäthylester (s. S. 138) durch seine prachtvoll violette Färbung mit Eisenchlorid. Mit wässerigem Ammoniak giebt er einen ölförmigen Körper $C_7H_{13}NO_2$ und ein in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Amid $C_5H_9NO_2$, welches bei 82° bis 83° schmilzt und bei 70° erstarrt [139]).

Methylacetessigsäuremethylester. Methyldiacetsaures Methyl ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 177,4° und dem specif. Gewicht 1,020 bei 9°, färbt sich mit Eisenchlorid gleichfalls violett [139]).

Essigsäure-Propyl.

Normales Propylacetat $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Wurde von Pierre und Truchot [140]) auf die bekannte Weise mittelst einer Mischung von Gährungspropylalkohol, Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure, von Rossi [141]) aus synthetischem Propyljodür und Silberacetat erhalten. Farblose angenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 103° [140]), 102° [142]) [141]) unter 750 mm, 101,98 [44]); specif. Gewicht 0,913 bei 0° [140]) [141]), 0,8992 bei 15° [142]), 0,8635 bei 42,5°, 0,8137 bei 84,6° [141]). Er löst bei + 16° etwa 0,05 seines Volumens Wasser auf, und ist bei gleicher Temperatur in 60 Vol. Wasser löslich.

Isopropylacetat $CH_3 \cdot COO \cdot CH(CH_3)_2$. Wird durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Silberacetat oder durch Erhitzen von Isopropylalkohol mit Natriumacetat und Schwefelsäure erhalten [143]). Eine bei 90° bis 95° siedende Flüssigkeit. *C. H.*

Essigsäureanhydrid, wasserfreie Essigsäure, Acetyloxyd $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CO - O - CO \cdot CH_3$. Wurde 1852 von Gerhardt [1]) entdeckt. Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphortri-, -penta- und -oxychlorid [2]), Chlorschwefel [3]), Benzoyl- und Acetylchlorid [1]) [2]) auf essigsaures Alkali. Es geht dabei immer die Bildung von Acetylchlorid voraus, welches mit neuen Mengen von essigsaurem Salz sich in Anhydrid umsetzt, z. B.

I. $POCl_3 + 3C_2H_3O_2K = PO_4K_3 + 3C_2H_3OCl$

II. $3C_2H_3OCl + 3C_2H_3O_2K = 3C_4H_6O_3 + 3KCl$.

Essigsäureanhydrid: [1]) Gerhardt, Compt. rend. *34*, p. 755; Ann. Ch. Pharm. *82*, S. 131. — [2]) Gerhardt, Ann. Ch. Pharm. *87*, S. 151; Ann. ch. phys. [3] *37*, p. 311. — [3]) Carius u. Heintz, Ann. Ch. Pharm. *106*, S. 298. — [4]) Broughton, Chem. Soc.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetat entsteht zunächst ein gemischtes Benzoë-Essigsäureanhydrid, welches bei der Destillation in Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid [2]) zerfällt. Es entsteht ferner beim Zusammenbringen von Acetylchlorid mit Bariumoxyd [7]), oder von Acetylchlorid mit Essigsäurehydrat [6]) beim Erhitzen von einem essigsauren Salz, am besten Blei- oder Silbersalz, mit Schwefelkohlenstoff [4]) über 160°: $2\,(C_2H_3O_2)_2\,Pb + CS_2 = 2\,PbS + CO_2 + 2\,C_4H_6O_3$. Kleine Mengen desselben entstehen auch bei der Destillation von Eisessig mit Phosphorsäureanhydrid [5]).

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten so, dass man 1 Thl. Phosphoroxychlorid tropfenweise mit 2 Thln. entwässertem Kaliumacetat zusammenbringt, und die in Folge der bei Reaction auftretenden Wärme überdestillirte noch viel Acetylchlorid enthaltende Flüssigkeit so lange über frische Mengen essigsauren Kalis destillirt, bis das Destillat auf Zusatz von Wasser keine Salzsäurereactionen mehr zeigt [2]); oder man erhitzt gleiche Moleküle Acetylchlorid und Essigsäurehydrat am aufsteigenden Kühler bis keine Salzsäure mehr entweicht, und reinigt das Product durch fractionirte Destillation [6]).

Das Essigsäureanhydrid ist eine farblose leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, Essigsäure ähnlichem, aber intensiverem Geruch; sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 1{,}0969$, bei $15^0 = 1{,}0799$ [8]), 1,0793 bezogen auf Wasser von 4^0 [9]), bei $20{,}5^0 = 1{,}073$ [2]). Seine Ausdehnung [8]) beträgt zwischen 12^0 und 94^0: $V = 1 + 0{,}00105307\,t + 0{,}0000018389\,t^2 + 0{,}00000000079165\,t^3$; das specif. Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{d}$ ist 0,1101 [11]); es siedet bei $137{,}5^0$ unter 750 mm [2]), $137{,}8^0$ unter 757 mm [8]), 137^0 bis 138^0 [10]); die Dampfdicht ist = 3,673 bei 152^0, 3,563 bei 185^0, 3,489 bei 255^0 (ber. = 3,536) [10]). Sein Dampf greift die Augen an.

Es ist unlöslich in Wasser, verbindet sich aber allmälig damit, und geht auch in Berührung mit feuchter Luft in Essigsäurehydrat über [2]). Die bei der Zersetzung mit Wasser auftretende Wärme beträgt 12800 Cal., nach Abzug der Lösungswärme der Essigsäure 12000 Cal. für 1 Mol. Anhydrid [16]). Entwässertes Kalium-

---

J. [2] *3*, p. 21; Ann. Chm. Pharm. Suppl. *4*, S. 118; Jahresber. 1865, S. 300. — [5]) Gal u. Etard, Compt. rend. *82*, p. 457; Jahresber. 1876, S. 514. — [6]) Kanonikoff u. Saytzeff, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1602; Ann. Ch. Pharm. *185*, S. 192. — [7]) Gal, Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 126; Compt. rend. *56*, p. 360; Jahresber. 1863, S. 321. — [8]) Kopp, Ann. Ch. Pharm. *94*, S. 257. — [9]) Mendelejeff, Compt. rend. *50*, p. 52. — [10]) Cahours, Compt. rend. *56*, p. 900; Ann. Ch. Pharm. *128*, S. 68; Jahresber. 1873, S. 36. — [11]) Schrauf, Jahresber. 1868, S. 116. — [12]) Schützenberger, Compt. rend. *61*, p. 485; Jahresber. 1865, S. 594. — [13]) Gal, Ann. ch. phys. [3] *66*, p. 187; Ann. Ch. Pharm. *122*, S. 374; *125*, S. 128; Jahresber. 1862, S. 239. — [14]) Béchamp, Compt. rend. *40*, p. 944. — [15]) Bauer, Wien. Acad. Ber. *43*, 2. Abthl. S. 709; Jahresber. 1861, S. 438. — [16]) Berthelot u. Louguinine, Compt. rend. *69*, p. 626; Jahresber. 1869, S. 128. — [17]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *90*, S. 312. — [18]) Brodie, Ann. Ch. Pharm. *108*, S. 81. — [19]) Schützenberger, Ann. Ch. Pharm. *137*, S. 38; Compt. rend. *61*, p. 487; Jahresber. 1865, S. 463. — [20]) Schützenberger, Compt. rend. *66*, p. 1340; Zeitschr. Chem. 1868, S. 482; Jahresber. 1868, S. 503. — [21]) Linnemann, Ann. Ch. Pharm. *148*, S. 249; Jahresber. 1868, S. 413. — [22]) Baumert u. Landolt, Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 9. — [23]) Nencki u. Leppert, Dt. chem. Ges. 1873, S. 902; Jahresber. 1873, S. 296. — [24]) Geuther, Ann. Ch. Pharm. *106*, S. 249. — [25]) Hübner u. Geuther, Jahresber. 1860, S. 306. — [26]) Wurtz, Ann. Ch. Pharm. *88*, S. 314. — [27]) Wichelhaus, Dt. chem. Ges. 1870, S. 847; Jahresber. 1870, S. 787. — [28]) Schützenberger, Compt. rend. *52*, p. 135; Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 113; Jahresber. 1861, S. 346. — [29]) Schützenberger u. Lippmann, Bull. soc. chim. [2] *4*, p. 438; Ann. Ch. Pharm. *138*, S. 325; Jahresber. 1865, S. 484. — [30]) Schützenberger, Compt. rend. *54*, p. 1026; Zeitschr. Chem. 1862, S. 354; Jahresber. 1862, S. 240. — [31]) Schützenberger, Compt. rend. *66*, p. 1340; Zeitschr. Chem. 1868, S. 482; Jahresber. 1868, S. 503. — [32]) Schützenberger, Compt. rend. *67*, p. 47; Zeitschr. Chem. 1868, S. 590. — [33]) Schützenberger, Compt. rend. *53*, p. 538; Jahresber. 1861, S. 438. — [34]) Friedel u. Ladenburg, Compt. rend. *64*, p. 84; Ann. Ch. Pharm. *145*, S. 174. — [35]) Friedel u. Crafts, Jahresber. 1866, S. 491. — [36]) Menschutkin, Compt. rend. *59*, p. 295; Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 317. — [37]) Menschutkin, Compt. rend. *60*, p. 532; Ann. Ch. Pharm. *136*, S. 254. — [38]) Laurence, Compt. rend. *74*, p. 1524; Jahresber. 1872, S. 492. — [39]) Buckney u. Thomsen, Dt. chem. Ges. 1877, S. 698. — [40]) Gal, Compt. rend. *71*, p. 272; Jahresber. 1870, S. 639. — [41]) Naumann, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 260. — [42]) Geuther, Scheitz u. Marsh, Zeitschr. Chem. 1868, S. 304. — [43]) Pogg. Ann. *121*, S. 372; Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 282. — [44]) Schützenberger, Compt. rend. *61*, p. 487; Ann. Chm. Pharm. *137*, S. 38.

acetat löst sich in demselben zu einer in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung $2\,KC_2H_3O_2 + C_4H_6O_3$ auf, welche an der Luft Wasser aufnimmt, langsam zerfliesst und bei der Destillation in neutrales Acetat und Essigsäureanhydrid zerfällt. Wegen dieser Verbindung hat man bei der Rectification von Essigsäureanhydrid über Kaliumacetat stets eine hinreichend hohe Temperatur anzuwenden [2]). Mit Unterchlorigsäure-, Schwefelsäure-, Arsenigsäure-, Borsäure-, Zinnsäureanhydrid etc. geht es Verbindungen ein (s. unten).

Mit Alkoholen liefert es Essigsäureester und wird daher zur Acetylirung der mehratomigen Alkohole und zur Bestimmung der Anzahl vorhandener Hydroxylgruppen in denselben vielfach angewandt [12]).

Mit Aldehyd [24]), Bittermandelöl, Acroleïn [25]) etc. verbindet es sich direct zu Diacetaten, z. B. $CH_3.CHO + C_4H_6O_3 = CH_3.CH(OC_2H_3O)_2$.

Mit Acetonitril verbindet es sich zu Triacetamid [27]).

Chlorgas zersetzt es in Acetylchlorid und Monochloressigsäure [13]). Brom verhält sich ähnlich; das Gemenge der beiden Körper erhitzt sich bis zum Sieden, indem Bromacetyl und Monobromessigsäure entsteht [13]). Jod wirkt erst beim Erhitzen auf 200° unter Verkohlung und Bildung von Jodwasserstoff ein [13]). Jod und Jodsäure giebt beim Erhitzen Jodessigsäure [20]). Chlorwasserstoffsäure zersetzt es in Chloracetyl und Essigsäurehydrat [13]). Phosphortrichlorid giebt erst beim Erhitzen auf 80° Chloracetyl und feste phosporige Säure [14]). Phosphorpentachlorid liefert Chloracetyl und Phosphoroxychlorid. Mit gepulvertem Chlorzink auf 100° erhitzt, entsteht Essigsäurehydrat und ein schwarzbrauner humusartiger Körper, dessen einfachste Zusammensetzung der Formel C_4H_2O entspricht [15]). Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt es sich unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung einer noch nicht näher untersuchten Sulfosäure [2]).

Phosphorsulfid P_2S_3 oder P_2S_5 giebt Thiacetsäureanhydrid [17]). Bariumhyperoxyd giebt Acetylhyperoxyd [18]), beim Erwärmen der Mischung von Essigsäureanhydrid und Bariumhyperoxyd entwickelt sich ein ganz regelmässiger Strom von Aethylhydrür und Kohlensäure [19]) (wahrscheinlich durch Zerfallen des Acetylhyperoxyds).

Kalium wirkt lebhaft unter Entwickelung eines nicht brennbaren Gases und Bildung von wasserfreiem Kaliumacetat und eines angenehm essigätherartig riechenden Oels von noch nicht ermittelter Zusammensetzung darauf ein [2]). Natriumamalgam reducirt es zu Aethylalkohol [21]).

Granulirtes Zink zersetzt es erst beim Erwärmen unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung eines krystallisirten Zinksalzes [2]). Kaliumamid giebt mit in Aether gelöstem Essigsäureanhydrid Acetamid [22]). Mit Ammoniak entsteht leicht Acetamid; mit Anilin Acetanilid. Mit Aethylcarbonylamin $CONC_2H_5$ auf 180° erhitzt, bildet sich Kohlensäure und Aethyldiacetamid [26]) $(C_2H_3O)_2NC_2H_5$.

Mit Rhodanammonium erwärmt, bildet sich Acetylpersulfocyansäure $C_2N_2S_3H(C_2H_3O)$ (s. Bd. II, S. 893). Bei längerem und stärkerem Erhitzen destillirt etwas unverändertes Anhydrid, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Acetamid über [23]). Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Acetylharnstoff [42]).

Monobromessigsäureanhydrid $C_4H_4Br_2O_3 = (CH_2Br.CO)_2O$. Wurde von Gal bei der Einwirkung von Monobromacetylbromür auf geschmolzenes Natriumacetat und Fractioniren des Productes erhalten [40]). Eine schwere bei 0° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, siedet bei 245°, giebt mit Wasser allmälig Monobromessigsäure, mit Alkohol Monobromessigäther. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst ein gemischtes Anhydrid [40]) [41]) $CH_2BrCO.O.CO.CH_3$.

Trichloressigsäureanhydrid $C_4Cl_6O_3 = (CCl_3CO)_2O$. Bildet sich bei längerem Erhitzen von Trichloressigsäure mit Phosphorchlorür [39]). Farblose Flüssigkeit von schwachem nicht unangenehmen Geruch; siedet bei 222° bis 224°, zersetzt sich unter Aufnahme von Wasser sehr leicht.

Gemischte Anhydride.

Arsenigsäureanhydrid löst sich in Essigsäureanhydrid beim Erwärmen zu einer farblosen syrupdicken Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten zu einer glasigen Masse von der Zusammensetzung $As_2O_3.C_4H_6O_3$ erstarrt. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser sofort in Essigsäurehydrat und arsenige Säure zersetzt. Beim Erhitzen auf 220° entwickelt sie viel Kohlensäure und Spuren von Arsenwasserstoff, während Essigsäurehydrat überdestillirt und metallisches Arsen zurückbleibt [33]).

Borsäureanhydrid verhält sich ähnlich. Es entsteht nur langsamer eine glasige Masse $B_2O_3.C_4H_6O_3$, die leicht durch Wasser zersetzt wird und beim Erhitzen Essigsäurehydrat und einen alle Borsäure enthaltenden Rückstand giebt [33]).

Essigsäure-Unterchlorigsäureanhydrid. Essigsaures Chlor $CH_3.COOCl$ wurde von Schützenberger[28]) beim Zusammenbringen von Essigsäureanhydrid mit wasserfreier unterchloriger Säure erhalten. Die anfangs rothe Mischung entfärbt sich nach einer Viertelstunde, und es bleibt eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, welche sich im Dunkeln und bei 0^0 ohne Veränderung aufbewahren lässt, im Licht und bei gewöhnlicher Temperatur sich aber unter Freiwerden eines Gases zersetzt. Im Vacuum lässt es sich bei gelinder Wärme destilliren, detonirt aber gegen 100^0 mit grosser Heftigkeit, wobei Chlor, Sauerstoff und Essigsäureanhydrid auftreten. In Wasser löst es sich unter Bildung von Essigsäure und unterchloriger Säure. Quecksilber wirkt unter Entwickelung von viel Chlor und Bildung von essigsaurem Salz und wenig Hg_2Cl_2, Zink langsam unter Bildung von essigsaurem Zink und Chlorzink; Schwefel löst sich in essigsaurem Chlor unter Entwickelung von Chlor und schwefliger Säure. Mit Aethylen verbindet es sich direct zu Aethylenacetochlorhydrin[29]). Brom löst sich in essigsaurem Chlor unter Bildung von flüssigem essigsauren Brom $C_2H_3O_2Br$, welches sich schon nach kurzer Zeit unter Explosion zersetzt.

Essigsaures Cyan bildet sich nach Schützenberger[28]) wahrscheinlich bei der Einwirkung von Jodcyan auf Silberacetat; es entsteht Jodsilber und ein nicht flüchtiges Product, welches sich aber häufig unter Explosion zersetzt. Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf cyansaures Silber entsteht eine pulverige, aus einer polymeren Modification von essigsaurem Cyan bestehende Masse, die bei 100^0 theils in flüssiges essigsaures Cyan, theils unter Kohlensäureentwickelung in Cyanmethyl gespalten wird, welche beide zwischen 80^0 bis 85^0 sieden und daher durch Destillation nicht zu trennen sind, deren Existenz aber durch die Zersetzung mit Wasser, welches aus dem essigsauren Cyan Kohlensäure entwickelt und Acetamid bildet, während das Cyanmethyl unverändert bleibt, nachgewiesen werden kann. Ausserdem bildet sich bei der Destillation auch Diacetamid.

Essigsaures Jod, Jodtriacetat, Triacetojodol $C_6H_9O_6J = (C_2H_3O_2)_3\overset{III}{J}$; das Anhydrid der dreibasischen jodigen Säure und Essigsäure oder eine Verbindung von Essigsäureanhydrid mit Essigsäure-Jodigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O + (C_2H_3O)O.JO$ entsteht beim Auflösen von Jod in essigsaurem Chlor oder -Brom unter Entwickelung von Chlor oder Brom, gemengt mit Chlornatrium bei der Einwirkung von Chlorjod auf Natriumacetat[30]), leichter und gefahrloser beim Einleiten von unterchloriger Säure in 30 g Essigsäureanhydrid, in welchem 10 bis 15 g Jod suspendirt sind[31]). Nach dem Verschwinden des Jods bilden sich zunächst lange nadelförmige Krystalle von einer zwischen Jodtrichlorid JCl_3 und Jodtriacetat liegenden Verbindung $J(C_2H_3O_2)_2Cl$ (s. unten), welche beim weiteren Einleiten von unterchloriger Säure wieder verschwinden. Aus der entfärbten Lösung setzen sich körnige rasch braun werdende Krystalle ab, die mit Essigsäureanhydrid gewaschen und aus demselben bei 60^0 umkrystallisirt werden. Das essigsaure Jod bildet kurze farblose Prismen mit glänzenden rhomboïdalen Flächen, die unter Jodabscheidung an der Luft zerfliessen und zwischen 100^0 bis 140^0 explodiren, wobei Jodmethyl, Kohlensäure und Essigsäuremethylester entsteht. Mit Wasser zersetzt es sich sofort in Jod, Jodsäure und Essigsäurehydrat, mit Alkohol entsteht ausserdem noch Essigäther. Metalle, z. B. Kupfer, wirken auf seine Lösung in Essigsäureanhydrid ein und geben Jodmetall und essigsaures Salz; Zinkäthyl wirkt sehr energisch unter Bildung von essigsaurem Zink, Essigäther und Jodäthyl; Benzol ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Siedepunkt des Benzols löst es sich auf und krystallisirt wieder heraus, nach und nach verschwindet es unter Bildung von Jodsubstitutionsproducten des Benzols, Kohlensäure, Essigsäure und essigsaurem Methyl[31]).

Diacetojodolchlorhydrin $\overset{III}{J}(C_2H_3O_2)_2Cl$ ist nach Schützenberger der gelbe krystallinische Körper, welcher sich beim Einleiten von trockner unterchloriger Säure in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod zuerst abscheidet (s. oben) $(C_2H_3O)_2O + J + Cl_2O = J(C_2H_3O_2)_2Cl$. Die Krystalle lassen sich durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus 60^0 warmem Essigsäureanhydrid und öfteres Waschen mit auf 10^0 abgekühltem Tetrachlorkohlenstoff reinigen und im Vacuum trocknen. In diesem Zustande lassen sie sich lange unverändert aufbewahren, während sie sich in ihrer Mutterlauge von Essigsäureanhydrid schon nach wenigen Tagen zersetzen. Essigsaures Chlor oder überschüssige unterchlorige Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid verwandelt es in essigsaures Jod; Wasser zersetzt es augenblicklich in Essigsäure, Salzsäure, Jodsäure und Chlorjod. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100^0 entsteht Acetylchlorid, Kohlensäure, essigsaures Methyl, etwas freies Jod und viel Jodessigsäure[31]). Diese letztere Zersetzung findet auch von selbst bei der Bereitung des essigsauren Jods statt, wenn

man das Kühlen unterlässt. In dem Moment, wo sich unter normalen Bedingungen die Krystalle des Diacetochlorhydrins abscheiden, fängt die Flüssigkeit heftig an zu sieden, und es bilden sich je nach der Dauer des Stromes von unterchloriger Säure verschiedene Producte. Wenige Augenblicke nach der Zersetzung des Diacetochlorhydrins bleibt im Rückstand fast reine Jodessigsäure. Setzt man das Einleiten von unterchloriger Säure so lange fort, bis die Masse sich nicht mehr erwärmt, so wird alles Jod freigemacht, und es bleibt im Rückstand eine chlorhaltige Säure $C_6H_9ClO_6$. Zwischen diesen beiden Grenzen erhält man, nachdem bei der Destillation successive Chloracetyl, Essigsäuremethyl, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Monochloressigsäure übergegangen ist, einen syrupförmigen Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Jodessigsäure, der oben erwähnten gechlorten Säure, und einer jodhaltigen Säure $C_6H_9JO_6$ besteht. Beim Kochen dieses Rückstandes mit Kalk- oder Barytwasser entstehen gleichfalls syrupförmige Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$, $C_6H_{10}O_7$ und $C_6H_{12}O_8$ [32]).

Kieselessigsäure-Anhydrid $SiO_4(C_2H_3O)_4$. Bildet sich nach Friedel und Ladenburg [34]) bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Eisessig $SiCl_4 + 4C_2H_4O_2 = SiO_4(C_2H_3O)_4 + 4HCl$ oder Essigsäureanhydrid $SiCl_4 + 4C_4H_6O_3 = SiO_4(C_2H_3O)_4 + 4C_2H_3OCl$ oder am besten auf ein Gemenge der beiden. Man erhitzt das Gemenge mit etwas weniger als der theoretischen Menge Chlorsilicium, so lange sich noch Salzsäure entwickelt, wobei nach dem Erkalten wahrscheinlich dem quadratischen System angehörende Krystalle des Anhydrids anschiessen. Mit kleinen Mengen absoluten Aethers gewaschen und im Luftstrom getrocknet, bildet es eine weisse sehr rasch Wasser anziehende Masse, welche unter gewöhnlichem Druck bei 160° bis 170° in Essigsäureanhydrid und durch Kohle gefärbte Kieselsäure zersetzt wird, unter 5 bis 6 mm Druck dagegen unzersetzt bei 148° als weisse bei 110° schmelzende Masse sublimirt. In wasser- und alkoholfreiem Aether löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten, durch Wasser wird es unter Zischen in Essigsäure und Kieselsäure, durch Alkohol in Essigäther und Kieselsäure zerlegt. Mit trocknem Ammoniak entsteht Acetamid und Kieselsäure.

Wendet man wasserhaltende Essigsäure zur Darstellung des Anhydrids an, so erhält man eine gallertartige Masse, die vielleicht den Polykieselsäuren entsprechende Anhydride enthält.

Ein Aethylderivat ist der von Friedel und Crafts [35]) durch Erhitzen von Kieselsäureäthyl mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhaltene

Kieselsäureacetyltriäthyläther $SiO_4(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$, eine ölige zwischen 192° bis 197° siedende Flüssigkeit.

Ein Kohlensäure-Essigsäureanhydrid ist bis jetzt noch nicht dargestellt, Friedel und Ladenburg [34]) vermuthen jedoch, dass die Bildung von Essigsäureanhydrid bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf ein essigsaures Salz (s. S. 144) so erfolge, dass sich zunächst das der Orthokohlensäure entsprechende Anhydrid $CO_4(C_2H_3O)_4$ bilde, welches dann in Kohlensäure und Essigsäureanhydrid zerfalle.

Acetopyrophosphorsäure $P_2O_4(C_2H_3O)(OH)_3$ entsteht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, am besten Wasserstoffhyperoxyd, auf acetopyrophosphorige Säure [37]) (s. unten).

Das Bariumsalz $[P_2O_7(C_2H_3O)].BaH + 2H_2O$ entsteht beim Vermischen der Lösung von pyrophosphorigsaurem Kali mit Bariumhyperoxyd und Salzsäure als ein auch in verdünnten Säuren schwer löslicher Niederschlag [37]).

Bleisalz $[P_2O_7(C_2H_3O)]_2.Pb_3$ bildet sich, wenn das Bariumsalz mit Schwefelsäure möglichst genau zersetzt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt wird; weisser, in Wasser unlöslicher, in verdünnter Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag [37]).

Silbersalz $[P_2O_7(C_2H_3O)].Ag_3$. Weisser, leicht gelb werdender, in verdünntem Ammoniak und Salpetersäure unverändert löslicher Niederschlag, der aber in Berührung mit concentrirtem Ammoniak leicht einen Theil seines Silbers als schwarzen Niederschlag ausscheidet [37]).

Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, rascher beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali verwandelt sich die Acetopyrophosphorsäure in Phosphorsäure [37]).

Acetopyrophosphorige Säure $P_2O_2(C_2H_3O)(OH)_3 + 2H_2O$ wurde von Menschutkin [36]) durch Einwirkung von Chloracetyl auf phosphorige Säure

$$2PH_3O_3 + 2C_2H_3OCl = P_2(C_2H_3O)H_3O_5 + C_2H_4O_2 + 2HCl$$

dargestellt. Es entsteht eine weisse krystallinische Masse von wechselnder Zusammensetzung, welche durch Trocknen im Kohlensäurestrom bei 100° von Essigsäure und Salzsäure befreit, und durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gereinigt werden kann.

Krystallinische, der phosphorigen Säure sehr ähnliche, aber weniger zerfliess-

liche Masse, ist unschmelzbar und zerfällt bei höherer Temperatur in Phosphorwasserstoff.

Bariumsalz $[P_2O_5(C_2H_3O_2)].BaH$. Durch Fällen des Kaliumsalzes erhalten, ein nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag [36]).

Bleisalz $[P_2O_5(C_2H_3O_2)]_2Pb_3$. Weisser Niederschlag.

Kaliumsalz $[P_2O_5(C_2H_3O)].K_2H + 2\frac{1}{2}H_2O$. Scharf rhombische Krystalle, verliert bei 110° $1\frac{1}{2}$ Mol., bei 120° alles Wasser, leicht löslich in Wasser, zerfällt beim Kochen in essigsaures und phosphorigsaures Salz [36]).

Silbersalz, ein weisser sogleich sich reducirender Niederschlag [36]).

Eine Verbindung von Zinnsäure und Essigsäureanhydrid $SnO_2(C_4H_6O_3)_2 = SnO_4(C_2H_3O)_4$ bildet sich nach Laurence [38]), wenn bei 100° getrocknete Metazinnsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wird. Die anfänglich syrupförmige Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten in langen Nadeln von obiger Zusammensetzung. Durch Wasser mit wasserfreiem Aether lässt sich 1 Mol. Essigsäureanhydrid entziehen, die im Vacuum getrockneten Krystalle zeigen die Zusammensetzung $SnO_2(C_4H_6O_3) = SnO_3(C_2H_3O)_2$. An feuchter Luft verwandeln sie sich in eine amorphe glasige Masse $SnO_2.C_2H_4O_2 = SnO_2(OH)(C_2H_3O)$(?).

Chlortitan mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, giebt ebenfalls einen festen Körper [34]), wahrscheinlich Titanessigsäureanhydrid?

Acetylhyperoxyd $C_4H_6O_4 = CH_3CO.O.O.CO.CH_3$ bildet sich nach Brodie [43]) beim allmäligen Eintragen von Bariumhyperoxyd in eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid. Die von dem gelatinösen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten in möglichst niederer Temperatur Acetylhyperoxyd als dicke klebrige Flüssigkeit, welche sich im Dunkeln einige Zeit unverändert aufbewahren lässt, im Sonnenlicht aber rasch zerfällt. Ein Tropfen auf einem Uhrglase erhitzt explodirt eben so heftig wie Chlorstickstoff; es bleicht Indigolösung, oxydirt Jodkalium, Ferrocyankalium, Manganoxydulhydrat etc. augenblicklich, reducirt Chromsäure und Uebermangansäure nicht. Mit Barytwasser versetzt, entsteht sogleich Bariumacetat und Bariumhyperoxydhydrat. Wird das zur Darstellung von Acetylhyperoxyd dienende Gemenge mit einem Ueberschuss von Bariumhyperoxyd erhitzt, so bildet sich Bariumacetat und eine reichliche Menge eines aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Aethan bestehenden Gases [44]). *C. H.*

Essigsaure Salze, Acetate. Die Essigsäure gehört zu den stärkeren organischen Säuren. Das reine Hydrat für sich oder in absolutem Alkohol gelöst, zeigt zwar (in letzterem Falle wohl wegen der eingetretenen Esterbildung) keine hervorragend sauren Eigenschaften; es röthet trocknes Lackmuspapier nicht, zersetzt die kohlensauren Salze nicht oder nur sehr langsam [1]). Das wässerige Hydrat verhält sich dagegen wie eine starke Säure; es verbindet sich mit Basen unter starker Wärmeentwickelung, zersetzt die kohlensauren Salze und manche Schwefelmetalle, löst manche Metalle wie Eisen, Zink etc. unter Wasserstoffentwickelung, manche wie Blei, Kupfer etc. erst bei Zutritt und unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft auf. Die Essigsäure ist einbasisch, ihre neutralen Salze sind daher $= M.C_2H_3O_2$. Die Alkalisalze verbinden sich ausserdem noch mit einem oder zwei Molekülen freier Säure und bilden einfach- und zweifach-saure Salze, auch die Erdalkalisalze verbinden sich mit überschüssiger Säure. Von den Salzen der mehrwerthigen Metalle sind auch noch basische Salze bekannt.

Die Darstellung der essigsauren Salze erfolgt entweder durch Lösen des betreffenden Oxyds, Oxydhydrats oder Carbonats oder des Metalls in Essigsäure, oder durch doppelte Umsetzung des Barium- oder Bleiacetats mit den löslichen Sulfaten. Die Neutralisationswärme der Essigsäure durch Basen ergiebt sich aus folgender Tabelle. Ein Molekulargewicht der Säure entwickelt mit

$\frac{1}{2}K_2O$	13973 Cal.	(F. S.)	$\frac{1}{2}MgO$	12270 Cal.	(F. S.)
„	13400 „	(B.)	$\frac{1}{2}MnO$	9945 „	(F. S.)
$\frac{1}{2}Na_2O$	13600 „	(F. S.)	$\frac{1}{2}CoO$	9272 „	(F. S.)
„	13300 „	(B.)	$\frac{1}{2}FeO$	8590 „	(F. S.)
NH_3	12649 „	(F. S.)	$\frac{1}{2}ZnO$	7720 „	(F. S.)
„	11900 „	(B.)	$\frac{1}{2}CdO$	7546 „	(F. S.)
$\frac{1}{2}BaO$	13400 „	(B.)	$\frac{1}{2}CuO$	5264 „	(F. S.)

(F. S.) = Favre u. Silbermann [2]). (B.) = Berthelot [3]).

Essigsaure Salze: [1]) Berthollet, Chem. Statik. Berlin 1811. *2*, S. 48; Unverdorben, Pogg. Ann. *11*, S. 551; Pelouze, Ann. ch. phys. [2] *50*, p. 314; Ann. Ch. Pharm. *5*, S. 260. — [2]) Ann. ch. phys. [3] *37*, p. 418; Ann. Ch. Pharm. *88*, S. 168. — [3]) Ber-

Die essigsauren Salze krystallisiren grösstentheils; sie sind in krystallographischer Hinsicht besonders von Rammelsberg[4]) und Schabus[5]) untersucht. Die neutralen Salze sind sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich; nur Quecksilberoxydul- und Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. In der wässerigen Lösung erleiden die Salze eine theilweise Dissociation, so dass sie beim Verdunsten, leichter beim Kochen oder beim Einleiten von Kohlensäure[143]) etwas Essigsäure verlieren; besonders ist dies der Fall bei den Salzen mit schwächeren Basen, wie Eisenoxyd, Thonerde etc. Nach Dibbits[6]) sind in der Lösung dissociirt:

von Natriumsalz . . .	0,14 Proc.	von Ammoniumsalz . .	7,0 Proc.
„ Bariumsalz	0,064 „	„ Bleisalz	5,0 „
„ Silbersalz	0,72 „		

Das Quecksilberoxydulsalz scheidet beim längeren Kochen etwas metallisches Quecksilber ab, indem sich zugleich Oxydsalz bildet. Stärkere Mineralsäuren sowie die nicht flüchtigen organischen Säuren zerlegen sie vollständig, auch die Ameisensäure treibt die Essigsäure aus ihren Salzen aus, doch kann auch der umgekehrte Vorgang eintreten je nach den Mengenverhältnissen der beiden Säuren[7]). Die Salze der weniger flüchtigen Fettsäuren werden von der Essigsäure zersetzt, so dass bei theilweiser Neutralisation eines Gemenges flüchtiger Fettsäuren die Essigsäure vorzugsweise gebunden und bei der Destillation zurückgehalten wird[8]).

---

thelot, Ann. ch. phys. [5] *6*, p. 325; Jahresber. 1875, S. 70; Berthelot u. Louguinine, Jahresber. 1869, S. 127; 1873, S. 106. — [4]) Rammelsberg, Pogg. Ann. *90*, S. 25; *94*, S. 507; Jahresber. 1855, S. 15, 503. — [5]) Schabus, Jahresber. 1854, S. 433. — [6]) Dt. chem. Ges. 1872, S. 820 (Corresp.). — [7]) Lescoeur, Bull. soc. chim. [2] *23*, p. 259; Jahresber. 1865, S. 507. — [8]) v. Liebig, Ann. Ch. Pharm. *71*, S. 355. — [9]) v. Liebig, Pogg. Ann. *24*, S. 291; Fittig, Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 17; *112*, S. 309. — [10a]) Dumas, Ann. ch. phys. [2] *73*, p. 92; J. pr. Chem. *21*, S. 260. — [10b]) Heintz, Pogg. Ann. *98*, S. 458; Carius, Ann. Ch. Pharm. *106*, S. 291. — [10c]) Gay-Lussac, Ann. chim. [1] *74*, p. 193; Ann. ch. phys. [2] *6*, p. 201. — [11]) Büchner, Ann. Ch. Pharm. *53*, S. 354. — [12]) Crum, Ann. Ch. Pharm. *89*, S. 156. — [13]) Compt. rend. *47*, p. 931; Jahresber. 1858, S. 282. — [14]) Jahresber. 1871, S. 285. — [15]) Liebig, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 629. — [16]) Mohr, Ann. Ch. Pharm. *31*, S. 277. — [17]) Kraut, Arch. Pharm. [2] *116*, S. 38; Jahresber. 1863, S. 320. — [18]) Thomson, Schweigg. J. *29*, S. 94. — [19]) Kündig, Ann. Ch. Pharm. *105*, S. 277. — [20]) Roorda Smith, Bull. soc. chim. [2] *24*, p. 539; Jahresber. 1875, S. 507. — [21]) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] *22*, p. 440. — [22]) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] *24*, p. 107; Jahresber. 1875, S. 507. — [23]) Leeds, Jahresber. 1874, S. 100. — [24]) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. *4*, S. 220. — [25]) Lasonne, Gmel.-Kraut's Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 629. — [26]) Chennevix, Ann. chim. *69*, p. 5. — [27]) Buchholz, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 634. — [28]) Mitscherlich, Ebend. *1*, S. 634; Gehlen, Ebend. *1*, S. 634; Schlieper, Ebend. *1*, S. 634. — [29]) Rammelsberg, Pogg. Ann. *90*, S. 25. — [30]) Bödecker, Jahresber. 1860, S. 17. — [31]) Lucius, Ann. Ch. Pharm. *103*, S. 113. — [32]) Schlieper, Gmel. Handb. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 634. — [33]) Buignet, Jahresber. 1861, S. 15. — [34]) Matteucci, Schweigg. J. *63*, S. 236. — [35]) Marx, J. pr. Chem. *22*, S. 142. — [36]) Döbereiner, Schweigg. J. *17*, S. 256. — [37]) Wöhler, Ann. Ch. Pharm. *29*, S. 63. — [38]) Völckel, Pogg. Ann. *58*, S. 141. — [39]) Walchner, Schweigg. J. *48*, S. 257. — [40]) Bischof, J. pr. Chem. *7*, S. 181. — [41]) Payen, Ann. Ch. Pharm. *25*, S. 116. — [42]) Payen, Ann. ch. phys. [4] *8*, p. 302; Jahresber. 1866, S. 234. — [43]) Taddei, Jahresber. 1847/48, S. 548. — [44]) Matteucci, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 646. — [45]) Wöhler, Ann. Ch. Pharm. *29*, S. 63. — [46]) Payen, J. pr. Chem. *13*, S. 474; Ann. ch. phys. [2] *66*, p. 37. — [47]) Schindler, Arch. Pharm. [2] *41*, S. 129. — [48]) Löwe, J. pr. Chem. *98*, S. 385; Jahresber. 1866, S. 235. — [49a]) Ann. Ch. Pharm. *125*, S. 87; Jahresber. 1862, S. 237. — [49]) Haidinger, Wien. Acad. Ber. *16*, S. 131. — [50]) Handl, Ebend. *32*, S. 253. — [51]) Lade, Jahresber. 1860, S. 308. — [52]) Vogel, N. Repert. Pharm. *9*, S. 97; Jahresber. 1860, S. 309. — [53]) Fritzsche, Pogg. Ann. *28*, S. 123. — [54]) Handl, Wien. Acad. Ber. *43* (2. Abthl.), S. 119; Jahresber. 1861, S. 437. — [55]) Péligot, J. pr. Chem. *35*, S. 34. — [56]) Löwe, Jahresber. 1854, S. 351. — [57]) Brandenburg, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 637. — [58]) Schabus, Jahresber. 1854, S. 434. — [59]) Schützenberger, Bull. soc. chim. [2] *4*, p. 86; Jahresber. 1865, S. 221; Compt. rend. *66*, p. 814; Jahresber. 1868, S. 501. — [60]) Davy, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 650. — [61]) Liebig, Ebend. *1*, S. 650. — [62]) Marignac, Jahresber. 1855, S. 502. — [63]) Wittstein, Buchn. Repert. *101*, S. 289. — [64]) Becker, Arch Pharm. [2] *59*, S. 261. — [65]) Meyer, Pharm. Centralbl. 1850, S. 382. — [66]) Bolte, Ebend. 1852, S. 559. — [67]) Janssen, Ann. Ch. Pharm. *29*, S. 193. — [68]) Bette, Ann. Ch. Pharm. *33*, S. 136.

Bei der trocknen Destillation verhalten sich die essigsauren Salze je nach der Natur der Base etwas verschieden. Die Alkalisalze und andere Salze mit einer starken Base geben vorzugsweise Aceton und Kohlensäure, welche entweder mit der Basis verbunden bleibt, oder wie bei Magnesium-, Bleiacetat etc. bei höherer Temperatur entweicht, reines Metalloxyd zurücklassend. Gleichzeitig mit Aceton bilden sich noch in geringerer Menge brenzliche ölförmige Producte, homologe Ketone, Mesityloxyd und ähnliche durch die hohe Temperatur bedingte Condensationsproducte [9]). Die Acetate mit schwachen Basen lassen den grössten Theil der Essigsäure unzersetzt entweichen; so giebt das Thonerdesalz fast nur Essigsäurehydrat, das Kupfersalz viel Essigsäure neben etwas Aceton, Kohlensäure und brenzlichen Producten. Beim Erhitzen eines essigsauren Salzes mit Alkalihydrat oder Natronkalk bildet sich Sumpfgas neben kohlensaurem Salz [10a]); bei der Elektrolyse der Alkalisalze entsteht Dimethyl, Wasserstoff und Kohlensäure. Chlor zersetzt die essigsauren Alkalien unter Bildung von saurem Salz, unterchloriger Säure und Chlormetall; Brom wirkt ähnlich; Chlorschwefel, die Phosphorchloride geben Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid [10b]); Chlorjod giebt ein nicht trennbares Gemenge von Chlormetall und essigsaurem Jod (s. S. 146); die Lösungen der essigsauren Salze lösen manche unlösliche Bleiverbindungen, wie Bleisulfat [145]), Jodblei etc. Nach ihrem Verhalten gegen Jodblei theilt Tommasi [146]) die Acetate in drei Gruppen: 1) Solche, welche sich mit Jodblei verbinden (Kaliumacetat). 2) Solche, welche sich mit demselben umsetzen (Kupfer- und Quecksilberacetat). 3) Solche, welche sich nur als Lösungsmittel für dasselbe verhalten (Natrium-, Ammonium-, Lithium-, Calcium-, Barium-, Magnesium-, Zink-, Mangan-, Eisen-, Chrom-, Kobalt-, Aluminium- und Uranacetat).

— [69]) Péan de St. Gilles, Ann. ch. phys. [3] *46*, p. 47; Jahresber. 1855, S. 401. — [70]) Mayer, N. Jahrb. Pharm. *6*, S. 185. — [71]) Oudemans, Chem. Centr. 1858, S. 683. — [72]) Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. 1859, p. 17; Jahresber. 1861, S. 307. — [73]) Scheurer-Kestner, Jahresber. 1862, S. 193. — [74]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. *56*, p. 1092; Ann. ch. phys. [3] *68*, p. 472; Jahresber. 1863, S. 257. — [75]) Wackenroder, Arch. Pharm. [2] *15*, S. 171. — [76]) Trommsdorff, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 630. — [77]) Osann, Ebend. *1*, S. 631. — [78]) Berzelius, Ebend. *1*, S. 631. [79]) Destouches, Ebend. *1*, S. 631. — [80]) Pelouze, Ebend. *1*, S. 631. — [81]) Döbereiner, Ann. Ch. Pharm. *14*, S. 209. — [82]) Legrand, Ann. Ch. Pharm. *17*, S. 37. — [83]) Kühn, Schweigg. J. *61*, S. 236; Wittstein, Ann. Ch. Pharm. *52*, S. 253. — [84]) Schaffgotsch, Pogg. Ann. *102*, S. 293. — [85]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 279. — [86]) Grundner, Voget, Arch. Pharm. [2] *16*, S. 153. — [87]) Roussin, Compt. rend. *47*, p. 875. — [88]) Buchner, Ann. Ch. Pharm. *78*, S. 203. — [89]) Schulze, Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 192. — [89a]) Städel, Zeitschr. anal. Chem. 1863. *2*, S. 180. — [89b]) Melsens, Compt. rend. *19*, p. 611; Ann. Ch. Pharm. *52*, S. 274. — [89c]) Lescoeur, Compt. rend. *78*, p. 1046; Jahresber. 1874, S. 558. — [90]) Winckelblech, Ann. Ch. Pharm. *13*, S. 260. — [91]) Berzelius, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 653. — [92]) Wenzel, Ebend. S. 652. — [93]) Unverdorben, Pogg. Ann. *11*, S. 53. — [94]) Wöhler, Pogg. Ann. *37*, S. 166. — [95]) Roux, Ann. Ch. Pharm. *60*, S. 316. — [96]) Gay-Lussac, Ann. ch. phys. [2] *37*, p. 335. — [97]) Péan de St. Gilles, Jahresber. 1853, S. 373. — [98]) Parkmann, Jahresber. 1861, S. 126, 312. — [99]) Vogel, J. pr. Chem. *29*, S. 280. — [100]) Field, Chem. Soc. J. [2] *11*, p. 575; Jahresber. 1873, S. 279. — [101]) Reynoso, Jahresber. 1855, S. 271. — [101a]) Lasonne, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 653. — [101b]) Brooke u. Bernhardi, Ebend. S. 656. — [101c]) Gehlen, Ebend. S. 656. — [101d]) Wenzel, Ebend. S. 658. — [102]) Berzelius, Pogg. Ann. *2*, S. 233. — [103]) Phillips, Schweigg. J. *36*, S. 356. — [104]) Hartley, Jahresber. 1874, S. 97. — [105]) Proust, Ann. chim. [1] *32*, p. 26. — [106]) Jonas, J. pr. Chem. *29*, S. 192. — [107]) Ehrmann, Ann. Ch. Pharm. *12*, S. 92. — [108]) Braconnot, Ann. ch. phys. [2] *21*, p. 53; Schweigg. J. *36*, S. 314. — [109]) Coulon, Ann. chim. [1] *96*, p. 327. — [110]) Brewster, Schweigg. J. *33*, S. 342. — [111]) Ettling, Ann. Ch. Pharm. *1*, S. 296. — [112]) Wöhler u. Hütteroth, Ann. Ch. Pharm. *53*, S. 142. — [113]) Pleischl, Gmel. Hdb. d. org. Chem. 4 Aufl. *1*, S. 633. — [114]) Arfvedson u. Turner, Ebend. S. 633. — [115]) Lescoeur, Bull. soc. chim. [2] *24*, p. 516; Jahresber. 1875, S. 508. — [116]) Wenzel, Gmel. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 635. — [117]) v. Hauer, Jahresber. 1855, S. 501. — [118]) John, Gmel. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 639. — [119]) Klauer, Ebend. S. 639. — [120]) Frommherz, Schweigg. J. *44*, S. 385. — [121]) Rammelsberg, Jahresber. 1853, S. 437. — [122]) Hochstetter, Jahresber. 1855, S. 802. — [123]) Bödecker, Jahresber. 1860, S. 17. — [124]) Buignet, Jahresber. 1861, S. 15. — [125]) Brooke, Gmel. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 632. — [126]) Osann, Bergmann u. Berzelius, Ebend. — [127]) Wenzel, Ebend. — [128]) Döbereiner, Ebend. — [129]) Rüdorff, Jahresber. 1869, S. 57. — [130]) Franz, J. pr. Chem. [2] *5*, S. 274;

Die essigsauren Salze werden wie die ameisensauren Salze durch Eisenoxydsalz rothbraun gefärbt, auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet diese Färbung; mit Schwefelsäure erhitzt, geben sie den charakteristischen Geruch der Essigsäure, bei Zusatz von Alkohol den des Essigäthers. Sehr charakteristisch ist auch die Bildung des so penetrant und unangenehm riechenden Kakodyloxyds, welche bei der trocknen Destillation eines essigsauren Alkalisalzes mit arseniger Säure stattfindet. Auch die Schwerlöslichkeit und Krystallform des Silber- und Quecksilberoxydulsalzes dient zur Erkennung eines essigsauren Salzes. Von den Formiaten unterscheiden sich die Acetate häufig durch den verschiedenen Krystallwassergehalt, durch die grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol (besonders das Bleisalz) und dann namentlich durch die Nichtreducirbarkeit der Silber- und Quecksilbersalze, sowie durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Aluminiumsalze. Neutrales Salz. Ist im festen Zustande nicht bekannt. Ja selbst die Lösung von Thonerdehydrat in genügend Essigsäure, sowie die bei der Zersetzung von Bleiacetat mit schwefelsaurer Thonerde entstehende Flüssigkeit soll nach Crum [12]) nicht das neutrale Salz, sondern ein zweidrittel-saures Salz und freie Essigsäure enthalten. Die Lösung zersetzt sich ausserordentlich leicht in der Wärme besonders bei Gegenwart von Salzen, wie Ammonium-, Kaliumsulfat etc. unter Abscheidung von unlöslichem basischen Salz [10c]) [11]). Darauf beruht bekanntlich ihre Anwendung als Beizmittel in der Druckerei und Färberei zur Fixirung des Farbstoffes auf der Gewebefaser (s. Bd. I, Seite 994). Im verschlossenen Gefäss erhitzt wird sie gleichfalls in Essigsäure und lösliches Thonerdehydrat zersetzt.

Basische Salze, Zweidrittel-essigsaure Thonerde. a) Lösliches Salz $(C_2H_3O_2)_4Al_2O + 4H_2O$. Entsteht, wenn die durch Umsetzung von Bleiacetat mit Aluminiumsulfat in der Kälte entstehende und durch Schwefelwasserstoff und Bariumacetat von Blei und Schwefelsäure befreite Lösung in flachen Schalen unter 38° verdampft wird, wobei es zu einer weissen gummiartigen in Wasser vollkommen löslichen Masse eintrocknet [12]).

b) Unlösliches Salz $(C_2H_3O_2)_4Al_2O + 5H_2O$. Scheidet sich, wenn die soeben erwähnte Lösung von essigsaurer Thonerde bis auf einen Gehalt von etwa 4 bis 5 Proc. Thonerde verdünnt und einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird, in weissen in Wasser unlöslichen Krusten aus. Erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so scheidet sich ein anderes Salz $Al_2O(C_2H_3O_2)_4 + 2H_2O$ als körniges auch in Essigsäure völlig unlösliches Pulver aus. Versetzt man die Lösung mit Chlornatrium und erhitzt, so erhält man ein chlornatriumhaltiges basisches Salz in der Form eines feinen weissen Pulvers.

Jahresber. 1872, S. 51. — [131]) Gérardin, Jahresber. 1865, S. 67. — [132]) Legrand, Ann. Ch. Pharm. *17*, S. 36. — [133]) Jeannel, Compt. rend. *62*, p. 834; Jahresber. 1866, S. 303. — [134]) Zettnow, Pogg. Ann. *142*, S. 306; Jahresber. 1871, S. 548. — [135]) Böttger, Jahresber. 1867, S. 390. — [136]) Baumhauer, J. pr. Chem. *104*, S. 449; Jahresber. 1868, S. 41. — [137]) Tomlinson, Jahresber. 1868, S. 43. — [138]) Reischauer, Ann. Ch. Pharm. *115*, S. 116. — [139]) Berthelot, Compt. rend. *77*, p. 975; Jahresber. 1873, S. 105. — [140]) Schaffgotsch, Pogg. Ann. *102*, S. 293. — [141]) Sacc, Dingl. pol. J. *206*, S. 53. — [142]) Anthon, Buchner's Repert. *76*, S. 346. — [143]) Setschenow, Dt. chem. Ges. 1875, S. 540. — [144]) Bechamp, Compt. rend. *71*, p. 69; Jahresber. 1870, S. 634. — [145]) Dibbits, Dingl. pol. J. *210*, S. 475. — [146]) Tommasi, Compt. rend. *74*; Jahresber. 1872, S. 492. — [147]) Tupputi, Ann. chim. *78*, p. 164. — [148]) Proust, Gmel. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 660. — [149]) Garot u. Stromeyer, Ebend. S. 660. — [150]) Westendorf, Ebend. S. 660. — [151]) Harff, Arch. Pharm. *5*, S. 256. — [152]) Rose, Pogg. Ann. *13*, S. 69. — [153]) Palm, Jahresber. 1862, S. 220. — [154]) Hirzel, Zeitschr. Pharm. 1851, S. 2. — [155]) Johnston, Phil. Transact. 1839, p. 116. — [157]) Wetzlar, Schweigg. J. *50*, S. 105. — [158]) Liebig u. Redtenbacher, Ann. Ch. Pharm. *38*, S. 131. — [159]) Borodine, Ann. Ch. Pharm. *119*, S. 121. — [160]) Birnbaum, Ann. Ch. Pharm. *152*, S. 111. — [161]) Schützenberger, Compt. rend. *52*, p. 135; Jahresber. 1861, S. 346. — [162]) Mitscherlich, Gmel. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 634. — [163]) v. Hauer, J. pr. Chem. *74*, S. 432; Jahresber. 1858, S. 281. — [164]) Zepharovich, Wien. Acad. Ber. *41*, S. 517; Jahresber. 1860, S. 309. — [165]) Morveau, Gmel. Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 641. — [166]) Schindler, Mag. Pharm. *36*, p. 63. — [167]) Völckel, Ann. Ch. Pharm. *34*, S. 220. — [168]) Hausmann, Scherer's J. *2*, S. 528. — [169]) N. Fischer, Kastner's Arch. *9*, S. 347. — [170]) Lutschak, Dt. chem. Ges. 1872, S. 30, Corresp. — [171]) Favre u. Quaillard, Jahresber. 1860, S. 34. — [172]) Compt. rend. *20*, p. 1180. — [173]) Ebend. *56*, p. 388; Jahresber. 1863, S. 331. — [174]) Compt. rend. *56*, p. 595. — [175]) Jacquelain, Ebend. *20*, p. 180. — [176]) Etard, Dt. chem. Ges. 1877, S. 236. — [177]) Zeitschr. anal. Chem. 1868, S. 419.

c) Unlösliches Salz $(C_2H_3O_2)_4Al_2O + 6H_2O$. Wurde von Tissier[13]) bei längerem Stehen einer Lösung von Thonerdehydrat in verdünnter Essigsäure als ein krystallinischer Niederschlag beobachtet. Ein basisches Salz ist jedenfalls auch die von Thorey[14]) beim Lösen von Thonerdehydrat in Essigsäure und Abdampfen in fast farblosen glänzenden Blättchen erhaltene Verbindung (?).

Ammoniumsalze. 1) Neutrales Salz $C_2H_3O_2.NH_4$. Wird beim Sättigen von Eisessig mit trocknem Ammoniak als weisse geruchlose Salzmasse[15]), beim Abdampfen einer Lösung im Ammoniakstrom[21]), oder beim Erkalten einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in erwärmtem Eisessig[20]) in grossen leicht löslichen sogar zerfliesslichen Krystallnadeln erhalten, welche in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkalk sich trocknen lassen, über Schwefelsäure aber Ammoniak verlieren[17])[18]). Es schmilzt bei 89°[17]). Seine wässerige Lösung verliert beim Abdampfen gleichfalls Ammoniak, zugleich geht aber mit den Wasserdämpfen etwas Essigsäure fort. Nach Leeds[23]) beginnt die concentrirte Lösung bei 55° sich zu dissociren. Bei der trocknen Destillation entweicht Ammoniak und es geht Diacetat[17]) über, bei 160° bildet sich auch unter Austritt von Wasser Acetamid[19]). Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt oder mit Baryt schwach geglüht, entsteht Acetonitril (s. Methylcyanür). Mit den unlöslichen Sulfaten, Phosphaten, Oxalaten und Carbonaten des Bleies setzt es sich um und löst dieselben, auch Calciumsulfat und Calciumphosphat werden von demselben gelöst. Es hat auch in der Medicin Anwendung gefunden. Der *Spiritus Mindereri* oder *Liquor ammonii acetici* ist eine solche durch Sättigen von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak mit Essigsäure bereitete verdünnte Lösung von neutralem Ammoniumacetat[16]).

Saures Salz $C_2H_3O_2 . NH_4 . C_2H_4O_2$ erhält man bei der Sublimation eines Gemenges von Salmiak und essigsaurem Kali oder Kalk[24]), beim Abdampfen einer wässerigen Lösung[25]) oder bei der Destillation des neutralen Salzes. Im letzteren Falle geht es als schwere ölige Flüssigkeit über[17]), welche allmälig, rascher bei Berührung mit einem Krystall des sauren Salzes zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, welche bei 50°[17]), 76°[25]) schmilzt und bei 120° unzersetzt sublimirt[25]). Aus der warmen wässerigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in langen nadelförmigen Krystallen aus. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfliesst sogar an feuchter Luft.

Ein saures Salz $(C_2H_3O_2 . NH_4)_2 . (C_2H_4O_2)_3 + H_2O$ erhielt Berthollet[22]) beim Auflösen von käuflichem Ammoniumacetat, das nahe der Formel $(C_2H_3O_2 . NH_4)_2 . C_2H_4O_2 + 3H_2O$ entsprach, in langen glänzenden flachen Nadeln, die aus Eisessig unverändert umkrystallisirt werden können.

Antimonoxydsalz. Ist durch Lösen von Antimonoxydhydrat in Essigsäure nur schwierig zu erhalten. Es bildet beim Verdunsten eine unkrystallisirbare gelbliche Haut, unter Umständen auch kleine leicht lösliche Krystalle (Berzelius).

Bariumsalze. Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_2.Ba$. Krystallisirt aus der concentrirten Lösung von Bariumcarbonat oder Schwefelbarium in Essigsäure bei 15° in glatten zugeschärften vierseitigen Säulen mit 1 Mol. H_2O[27]) und dem spec. Gew. 2,19[30]), aus einer verdünnteren Lösung bei 0° in grossen wasserhellen monoklinen mit Bleizucker isomorphen Krystallen mit 3 Mol. H_2O[28])[29]). Die Krystalle reagiren schwach alkalisch, schmecken stechend und verwittern an der Luft; sie lösen sich in 1,1 Thln. heissem und 1,2 Thln. kaltem (nach Liebig leichter in kaltem als heissem) Wasser und in 100 Thln. kaltem und 67 Thln. kochendem Alkohol[27]), in absolutem Alkohol gar nicht[32]) auf. Eine 10proc. Lösung hat das specif. Gewicht = 1,0758; eine 20proc. = 1,1522; eine 30proc. = 1,2402; eine 40proc. = 1,3558[130]). Bei der trocknen Destillation zerfällt es fast glatt in Aceton und Bariumcarbonat[26]). Mit salpetersaurem Baryt bildet es ein in geraden rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz[31]) $(C_2H_3O_2)(NO_3)Ba + 4H_2O$.

Anderthalbfach-saures Salz $(C_2H_3O_2)_2Ba.C_2H_4O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (Roser), $4\frac{1}{2}H_2O$ (Beil). Scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure zu einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes in weichen weissen, nach dem Trocknen an der Luft perlmutterglänzend erscheinenden Krystallnadeln ab, die beim Trocknen im Vacuum oder in der Wärme Wasser und Essigsäure verlieren. Es wird an der Luft feucht und löst sich sehr leicht in Wasser (Fehling).

Bleisalze. Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_2Pb . 3H_2O$. Bleizucker, *Saccharum Saturni, Acetas plumbicus.* War schon dem Basilius Valentinus (15. Jahrh.) bekannt. Er bildet sich leicht beim Lösen von Bleioxyd in Essigsäure oder bei der Einwirkung von Luft und Essigsäure auf metallisches Blei, und wird nach diesen beiden Methoden fabrikmässig dargestellt, indem man entweder wie bei der Bleiweissfabrikation (s. Bd. II, S. 100) dünne Bleiplatten in irdenen Töpfen zur

Hälfte mit Essig übergiesst, und unter täglichem Umwenden längere Zeit der Luft aussetzt, bis der Essig mit Bleioxyd gesättigt erscheint, oder indem man Bleiglätte geradezu in Essigsäure löst. Man verwendet hierzu am besten eine 45 bis 46 proc. gereinigte Essigsäure und löst in 100 Thln. derselben 84,5 Thle. fein gemahlene Bleiglätte in einem passendem Kessel auf. Nach der Klärung lässt man die durch weniges Feuer heiss erhaltene Flüssigkeit in die irdenen oder bleiernen Krystallisationskästen ablaufen, worin nach etwa $1^1/_2$ Tagen die Krystallisation beendet ist. Den gewöhnlichen Essig anzuwenden ist nicht rathsam, weil abgesehen von den durch das Abdampfen entstehenden grösseren Kosten und Zeitverlust in Folge der extractiven Bestandtheile des Essigs das gebildete Salz zu unrein ausfallen würde, und weil in der verdünnten Essigsäure die Lösung des Bleioxyds zu langsam erfolgt, wodurch grössere Mengen von basischem Salz gebildet werden, welche die nachherige Krystallisation erschweren oder gänzlich verhindern. Will man Essig verwenden, so verfährt man vortheilhaft in der Weise, dass man denselben in einem Destillationsapparate zum Sieden erhitzt und die Dämpfe sogleich mit der Bleiglätte in einer passenden Vorlage in Berührung bringt. Die bei der Reaction auftretende Wärme genügt, um den grössten Theil der Wasserdämpfe uncondensirt fortgehen zu lassen, so dass man schliesslich auch eine nahezu gesättigte, beim Erkalten krystallisirende Lösung von Bleiacetat erhält. Durch Auflösen von Bleioxyd in rohem Holzessig und so lange fortgesetztes Abdampfen bis die Lösung beim Erkalten vollständig erstarrt, wird ein amorpher unreiner brauner Bleizucker dargestellt, welcher sehr vielfach statt des theureren reinen krystallisirten Salzes besonders in Kattundruckereien verwendet wird.

Das neutrale Bleiacetat bildet farblose monokline[4]), in Folge der vorzugsweisen Ausbildung von $0P$ häufig tafelförmig erscheinende Krystalle (Brooke, Mitscherlich), die manchmal durch einen geringen Kupfergehalt etwas bläulich erscheinen. Es besitzt einen anfangs zuckersüssen, später adstringirenden widrig metallischen Geschmack. Es ist giftig und röthet Lackmus. Sein specif. Gewicht ist 2,575 (Thomson), 2,496 (Buignet[33]). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $1^1/_2$ Thln., bei 40^0 in 1 Thl., bei 100^0 in $^1/_2$ Thl. Wasser, in Alkohol ist es weniger löslich, von starkem Alkohol gebraucht es etwa 8 Thle., von absolutem noch mehr. Eine wässerige Lösung wird daher durch starken Alkohol gefällt (Payen). Das specif. Gewicht von Bleiacetatlösungen ist bei 14^0 bezogen auf Wasser von 4^0 bei einem Salzgehalt von: 1 Proc. = 1,0057; 10 Proc. = 1,0659; 20 Proc. = 1,1399; 30 Proc. = 1,2248; 35 Proc. = 1,2525 (Oudemans[177]). Die Krystalle verwittern langsam und unvollständig an warmer Luft; über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie alles Krystallwasser. Auch absoluter Alkohol entzieht den Krystallen nach und nach alles Wasser; aus seiner Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt das Salz wasserfrei in sechsseitigen Tafeln (Payen). Das wasserhaltige Salz fängt bei 75^0 an in seinem Krystallwasser zu schmelzen und erstarrt beim Erkalten erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Masse[35]); bei 100^0 verwandelt es sich in ein staubiges Pulver, wobei mit dem Wasser immer etwas Essigsäure entweicht. Das wasserfreie Salz schmilzt erst gegen 280^0[34]) und erstarrt gegen 200^0 zu einer grobkrystallinischen Masse; bei höherer Temperatur wird es plötzlich wieder fest unter Bildung von basischem Salz und Entwickelung von Essigsäure und wenig Aceton; bei noch stärkerem Erhitzen entweicht die noch vorhandene Essigsäure als Aceton und Kohlensäure, wobei ein äusserst fein vertheiltes sehr pyrophorisches Blei zurückbleibt[34])[36])[37]). Durch die Kohlensäure der Luft werden die Krystalle oberflächlich zersetzt. Die wässerige Lösung verliert beim Kochen Essigsäure[38]). Wird Kohlensäure eingeleitet, so fällt ein Theil des Bleis als Carbonat aus, und zwar ist diese Menge um so grösser, je verdünnter die Lösung ist[39])[40]). Ammoniak, Baryt oder Kalkwasser fällen eine verdünnte Bleizuckerlösung bei Abhaltung aller Kohlensäure nicht (Buchholz). Giesst man eine concentrirtere heisse Lösung in wenig Ammoniak, so scheiden sich Krystalle von dreibasisch-essigsaurem Blei aus. Bringt man die Lösung dieses basischen Salzes aufs Neue mit Ammoniak zusammen, so erhält man in der Kälte weisse Krystalle von Bleioxydhydrat $Pb_3O_2(OH)_2$ (s. Bd. II, S. 87), in der Hitze gelbliche strahlenförmig sich vereinigende Blättchen von wasserfreiem Bleioxyd[41])[42]). Kalilauge von 1,06 spec. Gewicht zu einer siedenden Bleizuckerlösung zugesetzt, erzeugt längere Zeit keinen bleibenden Niederschlag, bis plötzlich das Ganze zu einem Brei von essigsaurem Bleioxyd-Kali $4\,C_2H_3O_2K\,.\,(C_2H_3O_2)_2Pb_3O_2$ erstarrt[43]). Das essigsaure Blei macht organische Stoffe sehr leicht verbrennlich, Papier damit getränkt und entzündet, brennt wie Feuerschwamm fort.

Das neutrale Bleiacetat findet in der Technik zur Darstellung der Alaunbeize (s. Aluminiumacetat), des Chromgelbs, zuweilen auch noch zur Darstellung von

Essigsäure, Essigäther und essigsauren Salzen vielfache Anwendung. In der Medicin wurde es gegen Phtysis gebraucht.

Basische Salze entstehen aus dem neutralen Salz entweder durch Verlust von Essigsäure oder durch Aufnahme von Bleioxyd. Mit Sicherheit bekannt und isolirt sind: das halbsaure oder zweifach-basische und das eindrittelsaure oder dreifach-basische Salz, dagegen müssen nach Löwe[48]) die gleichfalls als eigenthümlich unterschiedene Salze: zweidrittel-saures oder anderthalbfach-basisches und einsechstel-saures oder sechsfach-basisches Salz als Gemenge der obigen basischen Salze mit neutralem Acetat resp. mit Bleioxyd oder Bleioxydhydrat angenommen werden.

Zweidrittel-saures Salz. Anderthalbfach-basisches Salz $(C_2H_3O_2)_4Pb_3O + H_2O$. Bildet sich beim Erhitzen des Bleizuckers über 280°, bis das zuerst geschmolzene Salz wieder erstarrt ist[44])[45]), oder durch Auflösen von 2 Mol. Bleizucker mit 1 Mol. Bleioxyd[46]). Es krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in durchsichtigen glänzenden sechsseitigen Tafeln oder Blättern[45])[46]), löst sich in 0,9 Thl. Wasser, etwas weniger leicht in Weingeist und scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in Krystallen aus, welche $2H_2O$ enthalten[47]), von denen 1 Mol. beim Schmelzen bei 90°, das andere bei stärkerem Erhitzen fortgeht[44]). Das trockne Salz ist eine weisse oder grauweisse Masse[44])[45]). Die Lösung giebt mit Ammoniak je nach der Menge desselben Niederschläge von basischerem Salz oder von reinem Bleioxydhydrat. Kohlensäure scheidet kohlensaures Salz aus unter Rückbildung von neutralem Acetat[46]).

Halbsaures Salz. Zweifach-basisches Salz $(C_2H_3O_2)_2Pb_2O + H_2O$. Entsteht am leichtesten durch Auflösen der berechneten Menge Bleioxyd in einer concentrirten Bleizuckerlösung (190 Thle. Bleizucker, 90 Thle. Bleioxyd, 224 Thle. Wasser)[47]). Es bildet sich ferner beim Auflösen des dreifach-basischen Salzes im neutralen oder bei der unvollständigen Zersetzung des neutralen Salzes durch Ammoniak oder fixe Alkalien. Durch längeres Stehen der mit dem 3- bis 4fachen Volumen Alkohol gemischten Lösung kann es in Krystallen erhalten werden, die in weniger als $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser, in Weingeist minder und in absolutem Alkohol gar nicht löslich sind. Bei 100° verlieren sie Wasser und schmelzen zu einer weissen nicht glänzenden Salzmasse[47]).

Eindrittel-saures Salz, Dreifach-basisches Salz $(C_2H_3O_2)_2Pb_3O_2$. Bildet sich beim Erhitzen von Bleizucker mit kohlensäurefreiem Bleioxyd im nöthigen Verhältniss, oder bei längerer Digestion einer Bleizuckerlösung mit etwas überschüssigem Bleioxyd, und kann aus der Lösung entweder beim Abdampfen derselben im Vacuum oder beim Vermischen der Lösung mit Alkohol oder Holzgeist in fester Form erhalten werden. In schönen seideglänzenden nadelförmigen Prismen erhält man es, wenn man 100 Vol. einer bei 30° gesättigten Bleizuckerlösung mit 100 Vol. siedendem Wasser mengt und dazu eine Lösung von 80 Vol. ausgekochtem Wasser und 20 Vol. kohlensäurefreiem Ammoniak setzt, wobei es sich beim Erkalten in einer gut verschlossenen Flasche krystallisirt ausscheidet[42]). Es löst sich in $5\frac{1}{2}$ Thln. kochendem oder 18 Thln. kaltem Wasser[46]). Aus der heissen Lösung wird durch Alkohol das wasserhaltende Salz $(C_2H_4O_2)_2Pb_3O_2 + H_2O$ gefällt. Eine Lösung von 20 Thln. Ammoniak und 30 Thln. Wasser bringt in 100 Vol. der gesättigten kalten Lösung eine Ausscheidung von krystallisirtem Bleioxydhydrat $Pb_3O_3 . H_2O$, in der siedend heissen Lösung eine solche von krystallisirtem wasserfreien Bleioxyd hervor[41])[42]). Die Auflösung desselben stellt mit mehr oder weniger halbsaurem Salz vermengt den sogenannten schon seit alten Zeiten als äusserliches Heilmittel angewendeten

Bleiessig, *Acetum s. extractum plumbi* dar, eine farblose gewöhnlich durch Verunreinigungen etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, deren specif. Gewicht je nach der Darstellung zwischen 1,25 bis 1,5 schwankt. Er ist in reinem kohlensäurefreien Wasser vollkommen klar löslich, mit kohlensäurehaltigem Wasser bildet er aber eine milchige Flüssigkeit (Goulard'sches Wasser, Wundwasser, Bleiwasser). Im concentrirten Zustande wird er auch durch Alkohol gefällt; seine wässerige Lösung gerinnt auf Zusatz von Sublimat, *Gummi arabicum*, Eiweiss, Milch und den meisten Pflanzenextracten.

Einsechstel-saures Salz, sechsfach-basisches Salz $(C_2H_3O_2)_2 . Pb_6O_5$ soll der beim Digeriren von Bleizuckerlösung mit Bleioxyd zurückbleibende weisse unlösliche Bodensatz, sowie der durch Fällen von Bleiacetatlösung mit überschüssigem Ammoniak entstehende weisse Niederschlag sein, doch ist seine Existenz von Kühn, Wittstein[83]) und neuerdings von Löwe[48]) angezweifelt worden. Es löst sich sehr wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in federähnlichen glänzenden Krystallen ab. Bei 100° verliert es 3 Proc. H_2O (Berzelius).

Doppelsalze mit Bleihalogenüren. Dieselben entstehen nach Carius[49a]) beim Vermischen von frisch gefälltem Brom-, Chlor- und Jodblei mit essigsaurem Blei und so viel Essigsäure, dass eine dickflüssige in kurzer Zeit unter Temperaturerhöhung erstarrende Masse entsteht, welche durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre in mikroskopische Krystalle verwandelt werden kann. Auch bei der Einwirkung der Haloïdverbindungen der Alkoholradicale auf Bleiacetat bilden sich dieselben.

Bleichloracetat $(C_2H_3O_2)$. Pb Cl. Sternförmig verwachsene monoklinometrische Prismen, mit den Flächen ∞P, $-P$, häufig mit dem Orthopinakoïd $\infty P\infty$. Es löst sich nur schwierig in Essigsäure und unzersetzt, mit Wasser in Berührung werden die Krystalle trübe und pulverig und lösen sich unter Rücklassung von wenig Chlorblei auf.

Bleibromacetat $(C_2H_3O_2)$ Pb Br und Bleijodacetat $(C_2H_3O_2)$ Pb J sind mit der Chlorverbindung isomorph und verhalten sich wie diese.

Doppelsalze von der Zusammensetzung $(C_2H_3O_2)$ Pb Cl + $(C_2H_3O_2)_2$ Pb + $3H_2O$ etc. entstehen beim Auflösen von Chlor-, Brom- und Jodblei in einer wässerigen Lösung von Bleiacetat. Die mit Chlorblei erhaltene Lösung giebt beim Eindampfen und Erkalten lange seideglänzende Prismen, welche obige Formel besitzen und ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirbar sind. Dasselbe Salz bildet sich auch bei der Zersetzung des Bleichloracetats durch Wasser. Nach Poggiale[172]) bilden sich beim Abdampfen der Lösungen von Bleichlorid und Bleiacetat mit etwas Essigsäure farblose glänzende Krystalle: $5\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + PbCl_2 + 15\,H_2O$.

Ein Doppelsalz, wahrscheinlich nur ein Gemenge[174]), $2(C_2H_3O_2)_2$. Pb . $C_2H_3O_2Na$ + $PbCl_2$. 2 Na Cl + $2H_2O$ soll nach Nicklès[173]) beim Versetzen einer heiss concentrirten Lösung von Bleizucker mit Chlornatrium und Stehenlassen der vom gebildeten Chlorblei getrennten Mutterlauge in schiefen rhombischen Prismen krystallisiren.

Essigsaures Bleioxyd-Natron $(C_2H_3O_2)_2$ Pb . $C_2H_3O_2$ Na + $1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus den gemischten Lösungen der beiden Salze in monoklinometrischen Krystallen [4]).

Essigsaures Bleihyperoxyd soll aus einer bei 40° ungenügend gesättigten Lösung der Mennige in Eisessig herauskrystallisiren. Sehr unbeständige beim Trocknen unter Abscheidung von Bleihyperoxyd sich zersetzende Krystalle[175]).

Cadmiumsalz $(C_2H_3O_2)_2$. Cd + $3H_2O$. Grosse monoklinometrische Krystalle, welche an feuchter Luft zerfliessen und über Schwefelsäure verwittern[49]) [50]).

Calciumsalze. Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_2$. Ca + $2H_2O$. Nadelförmige Krystalle von herbem bittersalzigen Geschmack, leicht in Wasser löslich und daraus durch Alkohol zuerst gallertig, nach einiger Zeit krystallinisch fällbar. Eine 10proc. Lösung hat das specif. Gewicht = 1,0492; eine 20proc. = 1,0874; eine 30proc. = 1,1426 [130]). Ein wasserfreies Salz will Lade[51]) in einem unglasirten, Essig enthaltendem Thongefäss beobachtet haben. Bei der trocknen Destillation bildet sich viel Aceton und kohlensaurer Kalk [52]). Es löst reichlich schwefelsaures Blei [89a]).

Anderthalbfach-saures Salz $(C_2H_3O_2)_2$ Ca . $C_2H_4O_2$ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht beim Auflösen von neutralem Salz in nicht zu concentrirter Essigsäure als eine allmälig krystallinisch sich abscheidende hygroskopische und beim Trocknen Wasser und Essigsäure verlierende Verbindung (Fehling).

Doppelsalz mit Chlorcalcium $(C_2H_3O_2)$ Cl . Ca + $5H_2O$. Grosse luftbeständige monokline Prismen, welche bei 100° ohne Aenderung ihrer Form alles Wasser verlieren [53]) [54]).

Chromoxydulsalz $(C_2H_3O_2)_2$ Cr . H_2O scheidet sich aus einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von Chromchlorür [55]) oder einer durch Zink reducirten Lösung von Chromchlorid [56]) bei vollständigem Luftabschluss in rothen glänzenden Krystallen oder als krystallinisches Pulver ab. In kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem leichter löslich. Es absorbirt rasch Sauerstoff und verwandelt sich in das Oxydsalz. Im festen und feuchten Zustande geschieht dies oft unter einer bis zur Entzündung sich steigernden Erhitzung [55]) [56]).

Chromoxydsalz bildet beim Verdunsten der Lösung eine grüne luftbeständige leicht lösliche Salzrinde [57]). Nach Schabus [58]) hexagonale Blättchen.

Essig-salpetersaures Chromoxyd $(C_2H_3O_2)_5NO_3Cr_2$ + $4H_2O$. Scheidet sich aus den gemischten Lösungen von essigsaurem und salpetersaurem Chromoxyd in dunkelgrünen Blättern ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig obige Zusammensetzung zeigen (pentaceto-salpetersaures Chromoxyd). Es entwickelt bei 300° rothe Dämpfe und hinterlässt ein leichtes hellgrünes Pulver $(C_2H_3O_2)_3Cr_2O$. OH, welches mit Wasser zu einer schön grünen Paste aufquillt und allmälig in Lösung geht. Bei noch höherer Temperatur verliert es noch mehr Essigsäure

und geht in die Verbindung $(C_2H_3O_2)_2 . Cr_2O_2$ über, um bei der Siedetemperatur des Schwefels vollends in Chromoxyd und Kohle sich zu zersetzen [59]). Durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf Eisessig entsteht neben Chromchlorid und Chlor ein krystallisirtes, Dichroïsmus zeigendes Salz $Cr_2O_7[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2 + 8H_2O$ [176]).

Eisenoxydulsalz, Ferroacetat $(C_2H_3O_2)_2Fe . 4H_2O$. Entsteht beim Lösen von Eisen oder Schwefeleisen in Essigsäure und Abdampfen der Lösung bei Abschluss der Luft [60]); grünlichweisse seideglänzende Nadeln [61]), nach Marignac [62]) monoklinische mit Nickelacetat isomorphe Krystalle, die sehr leicht löslich sind und besonders in Lösung rasch Sauerstoff absorbiren. Es macht einen Bestandtheil verschiedener in der Kattundruckerei und Färberei angewandten Beizen aus (s. Bd. II, S. 1104). Es ist ferner in der *Tinctura martis adstringens*, welche durch Kochen von Eisenfeile mit Essig und in der *Tinctura acetatis ferri*, *Pharm. Edinb. et Dubl.*, die durch Digestion von Eisenvitriol und essigsaurem Kali mit Weingeist dargestellt wird, enthalten.

Eisenoxydsalze. Ferriacetate. Bilden sich durch Fällen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit essigsaurem Blei oder Baryt, durch Oxydation des Oxydulsalzes an der Luft, oder durch Auflösen von kalt gefälltem und noch feuchtem Eisenoxydhydrat in Essigsäure.

Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_3Fe_2$ lässt sich nur schwierig in fester Form erhalten. Nach Mayer [70]) scheidet eine concentrirte Lösung desselben in der Winterkälte glänzende dunkelrothe Krystalle ab, welche $4H_2O$ enthalten und an der Luft unter Verlust von Essigsäure zu einem ockergelben Pulver verwittern, in verschlossenen Gefässen aber allmälig zerfliessen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum oder beim Kochen derselben scheidet sich basisches Salz aus. Ist die Lösung genügend verdünnt, so wird das Eisen vollständig als basisches Salz oder nach Péan de St. Gilles [69]) als Eisenoxydhydrat abgeschieden (Trennung des Eisenoxyds von Mangan, Zink etc.). Geringe Mengen fremder Salze (Kali-, Natronsalze) befördern diese Ausscheidung bedeutend.

Wird die Lösung des neutralen Eisenoxydsalzes zum Sieden erhitzt, so wird sie dunkler durch Bildung von basischem Salz, das durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze fällbar ist. Nach längerem Stehen in der Kälte verwandelt sie sich jedoch wieder in neutrales Salz, das dann durch die angegebenen Reagentien nicht mehr gefällt wird. Erhitzt man die Lösung in zugeschmolzenen Gefässen längere Zeit auf 100^0, so erscheint sie etwas heller, schmeckt nicht mehr metallisch und auf Zusatz von etwas Alkalisalz oder einer starken Mineralsäure wird lösliches Eisenoxydhydrat als braunrothes körniges Pulver abgeschieden (s. Bd. II, S. 1121). Die wässerige Lösung von essigsaurem Eisenoxyd bildet den *Liquor ferri acetici*, welcher gewöhnlich durch Auflösen von kalt gefälltem und zwischen Papier gepresstem Eisenoxydhydrat in Essigsäure dargestellt wird. Die Haltbarkeit desselben ist abhängig von der Reinheit des zur Darstellung verwendeten Eisenoxydhydrats [63]) [64]) [65]). Namentlich soll ein wenn auch geringer Gehalt desselben an fixen Alkalien [67]) die gallertartige Abscheidung von basischem Salz befördern.

Mit $^2/_9$ Alkohol und $^1/_9$ Essigäther gemengt, entsteht die *Tinctura ferri acetici aetherea*, welche noch in höherem Grade dem Zersetztwerden unterworfen ist; im Sonnenlichte bildet sich leicht Oxydulsalz.

Basische Salze bilden sich beim Auflösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure bis zur Sättigung. Die so entstehende rothbraune Lösung soll nach Janssen [67]) einsechstel-saures $(C_2H_3O_2)_2Fe_2O_2 . Fe_2O_3$, nach Bolte [66]) eindrittel-saures Salz $(C_2H_3O_2)_2Fe_2O_2$ enthalten. Beim Stehen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxydul bildet sich ein basisches Salz $(C_2H_3O_2)_2 . Fe_2(OH)_4 . 2Fe_2O_3$ als ockerartiger Niederschlag [74]).

Zweidrittel-saures Salz $(C_2H_3O_2)_4 . Fe_2(OH)_2$ wurde von Oudemans [71]) durch Auflösen von Eisenoxydhydrat (aus 1 Thl. Eisen durch Fällen mit Ammoniak dargestellt) in 10 Thln. 30proc. Essigsäure bei 30^0 bis 40^0 und Abdampfen bei 60^0 bis 80^0 dargestellt. Amorphe in Wasser und Alkohol lösliche Masse.

Einhalb-saures Salz $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(OH)_3$ ist in der durch Zersetzung eines aus Eisenchlorid und Eisenacetat bestehenden Doppelsalzes mit Silberoxyd entstehenden rothen Flüssigkeit enthalten. Beim Abdampfen entsteht ein rothbrauner Syrup, der schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ockerartigen Niederschlag abscheidet [72]).

Doppelsalze. a) Mit salpetersaurem Eisenoxyd. Sind von Scheurer-Kestner [72]) [73]) [74]) dargestellt:

1) $(C_2H_3O_2)_4(NO_3)_2Fe_2 + 6H_2O$ (*Tétracéto-diazotate ferrique*). Bildet sich bei der Oxydation von essigsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure oder beim Lösen

von basischem Ferrinitrat $[Fe_2(NO_3)_2O_2]$ in Essigsäure. Blutrothe an der Luft zerfliessliche Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol, lässt sich aus ersterem unverändert umkrystallisiren. Das trockne Salz wird beim Erhitzen zersetzt; wird die Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so erscheint sie im reflectirten Licht trübe. Mit NO_3H zersetzt, entsteht ein neues Salz in dunkleren körnigen Krystallen [72]).

2) $(C_2H_3O_2)_2(NO_3)_4Fe_2 + 8H_2O$ (*Diacéto-tetrazotate ferrique*). Wird in ähnlicher Weise durch Lösen des $^2/_3$ Ferrinitrat $Fe_2(NO_3)_4O$ in Essigsäure oder von Eisenoxydhydrat in einem Gemenge von Essigsäure und Salpetersäure in kleinen meist gekreuzten Prismen erhalten [72]).

3) $(C_2H_4O_2)_4(NO_3)Fe_2OH + 2H_2O$ (*Tetracéto-azotate ferrique*). Bildet sich beim Digeriren von Eisenoxydhydrat, Essigsäure und Salpetersäure mit Wasser bei 35° bis 40° und Verdampfen der Lösung im Vacuum. Rothbraune harte glänzende rhombische, weniger leicht zerfliessliche Prismen [72]).

4) $(C_2H_3O_2)_3(NO_3)_2Fe_2(OH) + 2H_2O$ (*Triacéto-diazotate ferrique*). Entsteht in ähnlicher Weise bei Anwendung der aus der Formel sich ergebenden Gewichtsverhältnisse von Eisenoxydhydrat, Salpetersäure und Essigsäure. Dunkelrothe, dem Ferridcyankalium ähnliche Krystalle [72]).

5) $(CHO_2)_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)Fe_2OH + 5H_2O$ (*Diformiodiacéto-azotate ferrique*). Entsteht bei der Oxydation gleicher Mol. ameisensauren und essigsauren Eisenoxyduls mit Salpetersäure; rothe zerfliessliche Krystalle [74]).

b) mit Eisenchlorid:

$(C_2H_3O_2)_4Fe_2Cl_2 + 3H_2O$ (*Dichlorure de tetracétate ferrique*). Entsteht durch Behandlung von Eisenoxydhydrat mit Essigsäure und Salzsäure oder durch Oxydation einer Lösung von Eisenchlorür in Essigsäure mit Salpetersäure; gelblichrothe Prismen, leicht in Wasser und Alkohol löslich [74]).

$(C_2H_3O_2)_3Fe_2Cl_2(OH) + 3H_2O$ (*Dichlorure de triacétate ferrique*). Bildet sich bei der Digestion von Eisenoxydhydrat mit Essigsäure und Salzsäure bei 40° und Abdampfen der Lösung im Vacuum. Harte schwarze, im durchfallenden Licht rothe leicht lösliche Krystalle [72]).

c) mit Eisenchlorid und salpetersaurem Eisenoxyd:

$(C_2H_3O_2)_2(NO_3)_2Fe_2Cl_2 + H_2O$ (*Chlorure de triacéto-triazotate ferrique*). Wird bei Oxydation von in Essigsäure gelöstem Eisenchlorür mittelst Salpetersäure in gelbrothen Krystallen erhalten [72]).

Kaliumsalze. Neutrales Salz $C_2H_3O_2 \cdot K$ [75]) [76]). Es krystallisirt bei längerem Stehen der schon concentrirten Lösung in der Kälte schwierig in wasserhellen Säulen, und wird daher gewöhnlich durch Abdampfen zur Trockne als eine weisse lockere blätterige Masse (*Terra foliata tartari*) erhalten. Es zerfliesst an der Luft; nach Osann [77]) löst es sich bei 2° in 0,531, bei 28,5° in 0,321, bei 62° in 0,203; nach Berzelius [78]) bei der Siedhitze in 0,125 Thln. Wasser; nach Destouches [79]) in 3 Thln. kaltem und 2 Thln. heissem absoluten Alkohol auf. Die Lösung des Salzes in 2 Thln. Wasser ist als *Liquor Kali acetici* oder *Liquor terrae fol. tart.* officinell, eine verdünnte Lösung ist in der mit Essigsäure dargestellten *Potio Riveri* enthalten. Die wässerige Lösung reagirt neutral oder, da beim Abdampfen stets etwas Essigsäure entweicht, schwach alkalisch, der Siedepunkt derselben steigt mit dem Salzgehalt, die concentrirte siedet bei 169° [82]). Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether das Salz krystallinisch [81]).

Das trockne Salz schmilzt ohne Zersetzung zu einer ölartigen Flüssigkeit und erstarrt bei 292° zu einer krystallinischen Masse [84]), wobei häufig hohe Krystalle aus derselben herauswachsen [35]). Nahe der Rothglühhitze zersetzt es sich in Aceton und Kaliumcarbonat neben brenzlichen Oelen und brennbaren Gasen [76]). Bei der Elektrolyse der concentrirten Lösung bildet sich Kohlensäure, Wasserstoff und Aethan [85]). Durch faulende thierische Stoffe, Bierhefe [88]) oder beim Schimmeln der Lösung entsteht kohlensaures Salz; Chlor bildet unterchlorigsaures und saures essigsaures Kali; beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit Jod entsteht eine indigblaue Masse von kupferähnlichem Metallglanz [86]); stärkere Säuren zersetzen es leicht, selbst Kohlensäure scheidet beim Einleiten in die alkoholische Lösung Kaliumcarbonat aus und bildet Essigäther [80]); Buttersäure und Valeriansäure scheiden nach Liebig [8]) beim Erhitzen die Hälfte der Essigsäure ab unter Bildung von Biacetat; beim Erhitzen mit arseniger Säure giebt es Kakodyloxyd. Ein inniges Gemenge von Kaliumacetat, Salpeter und Kalihydrat oder Carbonat giebt beim Verpuffen Cyankalium [87]).

Ausser seiner Anwendung in der Medicin dient es namentlich in der synthetischen Chemie zur Einführung von Acetylgruppen in organische Verbindungen.

Eine concentrirte Lösung ist auch zur Aufbewahrung mikroskopischer Präparate an Stelle des Glycerins empfohlen worden [89]).

Saures Salz, Kaliumbiacetat $C_2H_3O_2K \cdot C_2H_4O_2$. Bildet sich beim Auflösen des neutralen Salzes in Essigsäure [89b]). Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure erhält man Krystalle mit $6H_2O$ (Thomson), beim Verdampfen in der Wärme lange abgeplattete perlmutterglänzende sehr biegsame Prismen oder Nadeln des wasserfreien Salzes. Es ist weniger zerfliesslich als das neutrale Salz. Löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, schmilzt bei 148° und beginnt bei 200° unter Abgabe von Essigsäurehydrat zu sieden.

Zweifach-saures Salz. Kaliumtriacetat $C_2H_3O_2 \cdot K + 2\,C_2H_4O_2$ scheidet sich aus einer warmen Lösung von 5 Thln. trocknem Kaliumacetat und 8 Thln. Eisessig in schönen zerfliesslichen Krystallblättchen von 1,47 specif. Gew. aus, welche bei 112° schmelzen und sich gegen 170° unter Abspaltung von Essigsäure zersetzen [89c]).

Kobaltoxydulsalz $(C_2H_3O_2)_2 \cdot Co + 4H_2O$. Kleine violette monokline [4]) zerfliessliche Krystalle, deren Lösung als violette sympathetische Dinte benutzt wird [92]).

Kobaltoxydsalz wird beim Lösen von Kobaltoxyd in concentrirter Essigsäure als intensiv braungelbe Flüssigkeit erhalten, die durch Einwirkung des Lichtes oder stärkerer Mineralsäuren zu Oxydulsalz reducirt wird [90]).

Kupferoxydulsalz $(C_2H_3O_2) \cdot Cu_2$ sublimirt gegen Ende der Destillation des neutralen Kupferacetats in lockeren weissen Flocken [91]) [101a]).

Kupferoxydsalz. Neutrales Salz. Destillirter Grünspan $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot H_2O$. Wird gewöhnlich durch Auflösen der basischen Salze in Essig und Abdampfen der Lösung erhalten. Es bildet sich auch leicht beim Lösen von Kupferoxydhydrat oder Carbonat in Essigsäure oder bei der Umsetzung von Kupfervitriol mit essigsaurem Blei oder Baryt, sowie auch wenn eine heisse concentrirte Kupferlösung mit hinreichend essigsaurem Natron versetzt wird. Dunkelblaugrüne durchscheinende monokline Säulen von 1,914 spec. Gew. [101c]), die an der Luft oberflächlich verwittern und bei 100° oder über Schwefelsäure wasserfrei und weiss werden. Es löst sich in etwa 13 Thln. kaltem und 5 Thln. heissem Wasser [101c]) oder in 14 Thln. kochendem Alkohol [93]), dagegen nicht in Aether [93]). Eine bei 60° gesättigte Lösung in essigsäurehaltigem Wasser liefert beim Stehen an einem kühlen Orte grosse blaue rhombische Säulen mit Pyramidenflächen eines Salzes $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 5H_2O$. Diese Krystalle werden bei 30° bis 35° undurchsichtig grün und feucht, indem sie in Krystalle des gewöhnlichen Salzes und Wasser, das sich zwischen Papier auspressen lässt, zerfallen. Unter warmem Wasser ist diese Umwandlung besonders auffallend [94]). Beim Verdünnen der gesättigten Lösung findet neben der Farbenänderung auch eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt [104]).

Bei der trocknen Destillation geht zuerst Wasser, gegen 240° bis 260° hauptsächlich Essigsäure und Aceton (Kupferspiritus) über; bei noch mehr gesteigerter Temperatur erscheint ein weisses Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul, noch später treten brennbare Gase und Kohlensäure auf und bei 330° bleibt im Rückstande metallisches Kupfer und wenig Kohle [95]). An der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensiv grüner Flamme. Die Lösung des Salzes verliert beim Kochen Essigsäure, indem sich zuerst basisches Salz, bei fortgesetztem Kochen braunes jedoch immer noch etwas Essigsäure einschliessendes Kupferoxyd abscheidet [96]).

Mit Schwefel gekocht, wird rasch Schwefelkupfer gebildet. Mit schwefliger Säure entsteht ein gelber Niederschlag von schwefligsaurem Kupferoxyd, welcher sich bei weiterem Einleiten in glänzend rothe Krystalle von schwefligsaurem Kupferoxyduloxyd umwandelt [98]). Nach einer älteren Angabe von Vogel [99]) entsteht hierbei ein gelber Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, welcher sich in überschüssiger schwefliger Säure wieder löst. Chlornatrium erzeugt selbst in einer sehr verdünnten Lösung beim Erwärmen einen unlöslichen Niederschlag von Kupferoxychlorid [100]). Traubenzucker reducirt die Lösung zu Kupferoxydul, jedoch nur vollständig, wenn viel essigsaures Alkali zugegen ist [101]).

Basische Salze, gewöhnlich Grünspan genannt, bilden sich leicht bei der Einwirkung von Essigsäure auf Kupferoxyd oder metallisches Kupfer bei Zutritt der Luft.

Zweidrittel-saures Salz, anderthalbfach-basisches Salz $(C_2H_3O_2)_2Cu_2O \cdot (C_2H_3O_2)_2Cu + 6H_2O$. Entsteht, wenn zu der heissen Lösung des neutralen Salzes so lange Ammoniak hinzugesetzt wird, als noch der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als ein sehr voluminöser Niederschlag aus, welcher abgepresst ein bläuliches Pulver giebt. Aus der Mutterlauge wird durch Weingeist noch mehr Salz in Krystallschuppen gefällt. Bei 100° verliert es die Hälfte seines Wassers und wird reiner

grün. Die Lösung in Wasser zersetzt sich beim Kochen in neutrales Salz und einen braunen Niederschlag von Kupferoxyd mit basischem Salz [91]).

Halbsaures Salz, zweifach-basisches Salz, blauer Grünspan $(C_2H_3O_2)_2Cu_2O + 6H_2O$. Wird im Grossen dargestellt, indem man in Essigsäuregährung übergegangene Weintrester mit Kupferplatten in irdenen mit Stroh bedeckten Töpfen schichtet, die Platten nach etwa drei Wochen herausnimmt und sie noch längere Zeit unter öfterem Befeuchten der Luft aussetzt, worauf man die Grünspandecke entfernt und die Platten aufs Neue mit frischen Weintrestern schichtet u. s. f. Man erhält dasselbe auch, wenn man Kupferplatten mit einem aus neutralem essigsauren Kupfer und Wasser bestehenden Brei bestreicht, und dieselben einige Monate lang der feuchten Luft aussetzt. Kleine blaue seideglänzende Krystalle, welche bei 60^0 5 Mol. H_2O verlieren und in ein grünes Gemenge von neutralem und eindrittel-saurem Salz übergehen. Durch Waschen mit Wasser wird es zersetzt, indem sich neutrales und zweidrittel-saures Salz lösen, während eindrittel-saures Salz zurückbleibt, das sich bei fortgesetztem Waschen immer dunkler färbt, bis schliesslich braunes nur noch wenig Essigsäure haltendes Kupferoxyd zurückbleibt [102]) [103]).

Eindrittel-saures Salz. Dreifach-basisches Salz $(C_2H_3O_2)_2Cu_3O_2 + 1\frac{1}{2}$ bis $2H_2O$. Bleibt beim Auswaschen des vorigen Salzes mit kaltem Wasser zurück und wird auch bei längerem Kochen des neutralen Salzes oder bei der Digestion desselben mit Kupferoxydhydrat erhalten [105]). Hellblaues krystallinisches Pulver, das unlöslich in Wasser ist, aber von demselben unter Bildung von braunem etwas Essigsäure enthaltendem Kupferoxyd, von Berzelius [91]) [102]) als überbasisch-essigsaures Salz betrachtet, zersetzt wird. Mit zweidrittel-saurem Salz gemengt, macht es den Hauptbestandtheil des grünen Grünspans aus.

Die Acetate des Kupfers finden in der Malerei als Wasser- oder Oelfarbe vielfach Anwendung, sie dienen ferner in der Wollfärberei als Beize für Schwarz.

Doppelsalze bilden sich beim Krystallisiren der Lösungen der gemischten Acetate.

Essigsaures Kupferoxyd-Ammoniak soll aus der Lösung des neutralen Kupferacetats in Ammoniak beim Abdampfen in kleinen blauen leicht verwitternden Krystallen erhalten werden [109]).

Essigsaures Kupferoxyd-Kali $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot 4C_2H_3O_2 \cdot K + 12H_2O$. Blaue quadratische Krystalle [4]).

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk. a) Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot (C_2H_3O_2)_2Ca + 8H_2O$. Blaue durchsichtige quadratische Säulen [5]), leicht in Wasser löslich, verwittern an der Luft und verlieren schon bei 75^0 Essigsäure [111]). b) Basisches Salz $Cu_2O(C_2H_3O_2)_2 \cdot Ca(C_2H_3O_2) + 4H_2O$. Findet sich zuweilen in blauen Krystallen im käuflichen Grünspan [110]).

Essigsaures Kupferoxyd-Quecksilberchlorid $(C_2H_3O_2)_2Cu + HgCl_2$. Blaue krystallinische, nur wenig in kaltem Wasser lösliche Masse. Durch Kochen mit H_2O wird ihr Quecksilberchlorid entzogen, indem basisches Kupfersalz zurückbleibt [112]).

Essigsaures arsenigsaures Kupferoxyd $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot As_2O_4\,3Cu$ (?). Hauptbestandtheil des Schweinfurtergrüns, entsteht leicht, wenn man einen Brei von Grünspan mit wässeriger arseniger Säure kocht [107]), oder indem man ein durch Fällen dargestelltes Gemenge von arsenigsaurem und kohlensaurem Kupfer mit so viel Essigsäure versetzt, dass die Flüssigkeit etwas nach Essigsäure riecht und dann erhitzt [108]). Sattes smaragdgrünes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser etwas bräunlich und durch stärkere Mineralsäuren und Alkalien zersetzt wird.

Lithiumsalze. Neutrales Salz $C_2H_3O_2Li \cdot 2H_2O$. Krystallisirt schwer [114]) in oft zolllangen rhombischen Säulen [5]) [113]), von anfangs süsslichem, hernach salzigem Geschmack und schwach alkalischer Reaction. Es löst sich bei 15^0 in 0,28 Thln. Wasser und zerfliesst sogar an feuchter Luft, von Alkohol braucht es 4 bis 5 Thle. Die Krystalle schmelzen zwischen 50^0 bis 70^0 und verlieren ihr Wasser bei höherer Temperatur. Das wasserfreie Salz beginnt bei anfangender Glühhitze zu schmelzen und zersetzt sich bei noch stärkerer Hitze [113]).

Saures Salz $C_2H_3O_2Li \cdot C_2H_4O_2$. Trichterförmige zerfliessliche Krystalle, welche bei 99^0 schmelzen und in hohem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung zeigen. Bei höherer Temperatur entwickelt es essigsaure Dämpfe, die mit schön rother Flamme brennen. Unter gewissen Umständen bildet sich auch ein wasserhaltiges saures Salz $Li \cdot C_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ in kleinen vierseitigen bei 85^0 schmelzenden Tafeln [115]).

Magnesiumsalz $(C_2H_3O_2)_2Mg + 4H_2O$. Gewöhnlich eine amorphe klebrige gummiartige Masse [116]), bei sehr langsamem Erkalten einer möglichst concentrirten

Lösung in regelmässigen monoklinen Krystallen [117]) zu erhalten, die über Schwefelsäure verwittern und bei 100° langsam wasserfrei werden; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Manganoxydulsalz $(C_2H_3O_2)_2Mn + 4H_2O$ [121]) [122]). Blassrothe durchsichtige monokline luftbeständige Tafeln [118]), büschelförmig vereinigte Säulen [119]), farblose Nadeln [120]), welche in 3 bis $3\frac{1}{2}$ Thln. Wasser und auch in Alkohol löslich sind [119]).

Natriumsalze. Neutrales Salz $C_2H_3O_2Na . 3H_2O$. Wird durch Sättigen der Essigsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt; krystallisirt in monoklinen Säulen mit Abstumpfungen der spitzen Seitenkanten [125]). Sein specif. Gewicht ist 1,40 [123]), 1,420 [124]). Es schmeckt bitter salzig, löst sich unter Temperaturerniedrigung um 15° [129]), bei 6° in 3,9, bei mittlerer Temperatur in 2,8 [126]), und beim Siedepunkt der Lösung in 0,5 Thln. Wasser [132]). Die gesättigte Lösung besitzt bei 17,5° ein specif. Gewicht = 1,1842, eine 10proc. = 1,0538, eine 20proc. = 1,1074, eine 30proc. = 1,1706 bezogen auf Wasser von 4° [130]). Von kochendem Alkohol bedarf es 2,1 Thle. zur Lösung [127]). Nach Gérardin [131]) nimmt die Löslichkeit in Alkohol mit der Stärke desselben ab und wird schliesslich bei absolutem Alkohol gleich Null; Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung krystallinisch aus [128]). Es beginnt bei 58° [134]), 59° [133]) in seinem Krystallwasser zu schmelzen, und ist bei 75° [134]), 77° [133]) vollständig geschmolzen. Beim Erkalten an der Luft erstarrt es wieder in prismatischen Nadeln, wobei die Temperatur längere Zeit bei 58° constant bleibt, beim Abschluss der Luft bleibt es selbst bei 0° noch geschmolzen, erstarrt jedoch sofort, wenn es mit einem Krystalle von Natriumacetat berührt wird [133]) [134]) [135]) [136]) [137]). Es verliert sein Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure [138]) oder beim Erwärmen auf 100°. Rasch erhitzt, beginnt es bei 120° [134]), 123° [133]), 124° [132]) zu sieden; der Siedepunkt steigt aber in dem Maasse als es Krystallwasser verliert, wobei es allmälig fest und trocken wird. Lässt man das erhitzte Salz, wenn die Temperatur auf 130° gestiegen ist, erkalten, so bildet es eine aus zahlreichen undurchsichtigen Blättchen bestehende Masse, welche unter starker Volumenausdehnung aus der Luft Wasser aufnimmt [133]). Das wasserfreie Salz schmilzt ohne Zersetzung bei 319° [140]) und erstarrt zu einer grobblätterigen perlmutterglänzenden Masse von 1,421 specif. Gewicht [123]), die an der Luft unter Aufnahme von $7H_2O$ zu einer übersättigten Lösung zerfliesst [138]); das nur über Schwefelsäure entwässerte Salz nimmt dagegen, ohne zu zerfliessen, sein Krystallwasser wieder auf [138]). Nach Berthelot [139]) erklärt sich diese auffallende Verschiedenheit dadurch, dass die Entwässerung sehr langsam vor sich geht, und dass die geringsten Spuren von noch vorhandenem krystallisirten Acetat die Bildung einer übersättigten Lösung verhindern. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine gesättigte Lösung wird Natriumbicarbonat ausgeschieden [143]). Beim Schimmeln einer wässerigen Lösung soll etwas Alkohol und Ameisensäure sich bilden [144]).

Das krystallisirte essigsaure Natron wurde wegen seiner Krystallisirbarkeit und Nichtzerfliesslichkeit von dem Kaliumsalz als *Terra foliata tartari crystallisabilis* s. *mineralis* unterschieden. Es ist dasjenige Salz, welches vorzugsweise zur Darstellung der Essigsäure, des Essigäthers u. a. verbraucht wird. Auch bei der Reinigung des Holzessigs spielt es eine grosse Rolle. Es wurde ferner als Conservirungsmittel für Fleisch etc. vorgeschlagen [141]).

Ein krystallisirtes Salz mit $4\frac{1}{2}H_2O$ wurde einmal von Anthon [142]) beim Verdunsten einer verdünnten Lösung im Sommer erhalten.

Einfach-saures Salz. Natriumdiacetat $Na . C_2H_3O_2 . C_2H_4O_2 . H_2O$. Wird beim raschen Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Essigsäure erhalten. Schöne treppenförmige, dem Kochsalz ähnlich gruppirte Krystallwürfel, welche an der Luft zerfliessen und beim Trocknen in der Wärme neben Wasser auch etwas Essigsäure verlieren (Fehling).

Zweifach-saures Salz. Natriumtriacetat $C_2H_3O_2Na . 2C_2H_4O_2$. Bildet sich beim Lösen von 1 Thl. geschmolzenem Natriumacetat in 6 Thln. siedendem Eisessig. Verfilzte Masse langer seideglänzender Nadeln von 1,34 specif. Gewicht; schmilzt bei 127° und zerlegt sich gegen 150° unter Abspaltung von Essigsäure [89c]).

Doppelsalze mit ameisensaurem Natron. Bilden sich beim Erhitzen von Natriumformiat mit Essigsäure im verschlossenen Gefäss [7]). Je nach Umständen bilden sich deutliche Krystalle eines neutralen Salzes $C_2H_3O_2Na . C_2HO_2Na$, und solche eines sauren Salzes $C_2H_3O_2Na . 2C_2H_4O_2 + CHO_2Na . 2CH_2O_2$.

Nickelsalz $(C_2H_3O_2)_2Ni . 4H_2O$. Aepfelgrüne monoklinometrische Krystalle [4]) [5]), die an der Luft etwas verwittern und in etwa 6 Thln. kaltem Wasser, in absolutem Alkohol nicht löslich sind [147]).

Quecksilberoxydulsalz $(C_2H_3O_2)_2Hg_2$. Wird durch Verdunsten der Lösung von Quecksilberoxydul in Essigsäure, oder besser durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit essigsaurem Alkali erhalten [148]). Weisse perlmutterglänzende talkartig sich anfühlende biegsame Krystallschuppen von schwach metallischem Geschmack; es löst sich in 133 Thln. Wasser [149]) von 12° und ist unlöslich in Weingeist. Es schwärzt sich besonders im feuchten Zustande schon am Lichte, und wird durch Kochen mit Wasser in Quecksilber und Oxydsalz zersetzt [149]); Alkohol soll beim Sieden ihm die Säure entziehen und Oxydul zurücklassen [149]). Bei der trocknen Destillation beginnt es bei 250° bis 300° sich zu zersetzen, indem Essigsäure, etwas Aceton und eine sauerstoffreiche von Ameisensäure verschiedene Säure überdestillirt (Heintz); nach anderen Angaben bildet sich auch Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, zugleich sublimirt ein wenig unzersetztes Salz in weissen Nadeln [149]) [150]). Mit wässerigem Ammoniak verwandelt es sich in ein sammtschwarzes Pulver, welches wie bei der Zersetzung anderer Quecksilberoxydulsalze essigsaures Mercuroammonium neben veränderlichen Mengen von Quecksilberoxydul enthält [151]).

Quecksilberoxydsalz $(C_2H_3O_2)_2Hg$. Wird am besten durch Lösen von Quecksilberoxyd in heisser Essigsäure erhalten [149]). Es krystallisirt nach dem Erkalten in perlmutterglänzenden durchscheinenden vierseitigen Tafeln oder Blättern von scharfem metallischen Geschmack. Es löst sich in 4 Thln. Wasser von 10° und in nahezu 1 Thl. siedendem Wasser [149]); in Alkohol ist es viel weniger und nur unter theilweiser Zersetzung löslich, auch Aether wirkt zersetzend unter Entziehung von Säure und Bildung von basischem Salz [149]). Beim Kochen mit Wasser verliert es unter theilweiser Reduction zu Oxydulsalz Essigsäure. Auch beim Stehen an der Luft überzieht es sich mit gelbem basischen Salz [149]); dagegen lässt es sich ohne merkbaren Verlust von Essigsäure bis zum Schmelzen erhitzen.

Essigsaures Mercurammonium $2\,C_2H_3O_2 . (NH_3)_2Hg + H_2O$. Wird durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Ammoniumacetat und freiwilliges Verdunsten in weissen rhombischen, leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslichen Krystallen erhalten [154]); es zersetzt sich allmälig an der Luft und verwandelt sich bei 100° in ein gelbes Pulver (vielleicht essigsaures Tetramercurammonium $C_2H_3O_2 . NHg_2$).

Essigsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber $(C_2H_3O_2)_2Hg . HgS$. Bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von Mercuriacetat, ehe dasselbe gänzlich in Schwefelquecksilber übergeführt ist [152]), sowie beim Auflösen von frisch gefälltem Quecksilbersulfid in einer concentrirten und erwärmten Lösung des Acetats [153]). Weisse mikroskopische, aus quadratischen, häufig an den Ecken abgestumpften Täfelchen bestehende Krystalle, welche theils durchsichtig, theils durchscheinend, leicht zerreiblich, nach längerer Zeit in ein gelbes basisches Salz übergehen. Grössere biegsame, perlmutterglänzende, äusserst dünne Täfelchen erhält man, wenn die filtrirte Lösung von Quecksilbersulfid in Quecksilberacetat mit dem gleichen Volumen Alkohol und etwas starker Essigsäure versetzt einige Tage im Dunkeln stehen gelassen wird. Es löst sich in der Kälte in 12 Thln. Wasser unzersetzt, beim Kochen scheidet sich HgS und basisches Quecksilberacetat ab; Alkohol und Aether wirken in der Kälte nicht, in der Siedhitze dagegen zersetzend ein. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure und deren Salze zersetzen die Lösung unter Bildung von Doppelverbindungen des Schwefelquecksilbers mit den betreffenden Quecksilbersalzen. Mit Ammoniak entsteht ein orangefarbenes Amid, annähernd von der Formel: $(HgS)_2 . Hg(NH_2)_2 . (C_2H_3O_2)_2Hg$, das mit starken Säuren weisse Körper giebt und durch Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien vollständig zersetzt wird [153]).

Essigsaures Quecksilbercyanid. Entsteht beim Abdampfen der Lösung von Quecksilberoxycyanid in Essigsäure in weissen Krystallen [155]).

Silbersalz $C_2H_3O_2 . Ag$. Wird durch Fällung von Natriumacetat mit Silbernitrat [157]) oder durch Auflösen von Silbercarbonat in heisser Essigsäure erhalten. Weisse perlmutterglänzende biegsame Nadeln von scharfem Metallgeschmack und 3,128 specif. Gewicht bei 15° [158]). Es löst sich in 100 Thln. kaltem Wasser. Beim Erhitzen wird es in Silber, Essigsäure und gasförmige Producte zersetzt. Seine wässerige Lösung wird durch Wasserstoff oder andere Reductionsmittel leicht reducirt. Durch Brom entstehen Bromsilber, Kohlensäure und wahrscheinlich Brommethyl [159]); durch Jod unter heftiger Reaction Essigsäuremethylester, Essigsäure, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff [160]); durch Jodcyan essigsaures Cyan [161]).

Strontiumsalz. Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_2Sr$. Krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung unter 15° mit 4 Mol. Krystallwasser und gleicht dann dem

isomorphen Bariumsalz vollkommen [162]). Ueber 15° scheiden sich Krystalle mit ½ Mol. H_2O aus. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Anderthalb-saures Salz $(C_2H_3O_2)_2Sr \cdot C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Ist dem entsprechenden Bariumsalz durchaus gleich (v. Fehling).

Doppelsalz mit Strontiumnitrat $(C_2H_3O_2)NO_3Sr + ½H_2O$. Grosse wasserhelle triklinometrische luftbeständige Tafeln [163])[164]).

Wismuthsalz. Scheidet sich beim Zusammenbringen der warmen Lösungen von Wismuthnitrat und Kaliumacetat in talkartigen Blättchen aus.

Zinksalz. Neutrales Salz $(C_2H_3O_2)_2Zn \cdot 3H_2O$. Bildet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung von Zink oder Zinkoxyd in Essigsäure [166]). Zarte perlmutterartig glänzende sechsseitige monokline Tafeln oder Prismen [4]), von 1,718 specif. Gewicht [123]). Beim Abdampfen der Lösung in der Wärme scheidet sich ein Salz mit 1 Mol. H_2O in weissen Krystallrinden aus [166]). Sie lösen sich leicht in Wasser, verlieren aber an der Luft etwas Wasser und Essigsäure, und lösen sich dann nicht mehr vollständig auf. Beim Erwärmen auf 100° verlieren sie zunächst $2H_2O$, werden dann wasserfrei, stärker erhitzt geben sie neben Aceton, Kohlensäure und anderen Zersetzungsproducten ein krystallinisches Sublimat von saurem Salz, das auch beim Auflösen von Zinkacetat in concentrirter Essigsäure sich bildet. Farblose, nach Essigsäure riechende Blättchen, welche an der Luft oder beim Kochen mit Wasser Essigsäure verlieren und in neutrales Salz übergehen. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil wieder unzersetzt. Beim Darüberleiten von Ammoniakgas über das auf 100° erwärmte neutrale Salz entsteht die Verbindung $(C_2H_3O_2)_2Zn \cdot NH_3 + H_2O$, welche von Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt wird [170]).

Basisches Salz. Bildet sich beim Auflösen von Zinkoxyd in der Lösung des neutralen Acetats als Gallerte, die beim Verdünnen mit Wasser ein lockeres Pulver abscheidet [166]).

Zinnoxydulsalz. Bildet sich langsam beim Lösen von Zinn [169]), leichter von Zinnoxydulhydrat in Essigsäure; die zur Syrupsdicke verdampfte Lösung scheidet beim Schichten mit Weingeist kleine farblose Krystalle [165]) ab, die sich sehr leicht an der Luft oxydiren [168]).

Zinnoxydsalz. Die Lösung des Zinnoxydhydrats in Essigsäure giebt beim Abdampfen eine gelbliche amorphe Masse [127]). *C. H.*

Essigsprit oder Tripelessig s. unter Essig.

Essonit ist Kalkthongranat.

Ester syn. Aether, zusammengesetzter s. Bd. I, S. 99.

Ethal oder Aethal syn. Cetylalkohol s. Bd. II, S. 505.

Ethenide nennt Laurent [1]) die sogenannten Stammkerne.

Etherzilin s. Bd. II, S. 465 Anmerkung.

Ettidin nennt C. G. Williams [2]) ein höheres Homolog der Chinolinbasen (s. Bd. II, S. 555), nach ihm wahrscheinlich $C_{15}H_{19}N$.

Ettringit in Kalkeinschlüssen der Lava von Ettringen im Laacher Gebiet, sehr feine farblose glasglänzende hexagonal-prismatische Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit parallel ∞P und specif. Gew. = 1,75. Bei 100° Wasser verlierend. Vor dem Löthrohre mit Aufblähen schmelzbar, in Wasser grossentheils löslich, vollständig in Salzsäure. F. Lehmann [3]) fand 7,76 Thonerde, 19,15 Schwefelsäure, 27,27 Kalkerde, 45,82 Wasser. *Kt.*

Eucalyn s. unter Eucalyptus (S. 163).

Eucalypten, Eucalyptol, Eucalyptolen s. unter Eucalyptusöl.

Eucalyptus, *E. globulus* [1]). Dieser in verschiedenen Theilen von Australien sehr verbreitete Baum, der dort Riesenexemplare bilden soll und sich durch sein starkes Wachsthum vortheilhaft auszeichnet, ward schon 1792 dort von Labil-

---

[1]) Gmel. organ. Chem. 4. Aufl. *1*, S. 21. — [2]) Laboratory *1*, p. 109; J. pr. Chem. *102*, S. 337. — [3]) N. Jahrb. f. Min. 1874, S. 273.

Eucalyptus: [1]) Repert. Pharm. 1869, S. 545; 1870, S. 372, 568; 1873, S. 346; 1874, S. 52; Pharm. J. Trans. [3] *2*, p. 628. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] *1*, p. 668; *2*,

lardiere entdeckt und nach Europa gebracht, fand hier aber wenig Beachtung. Erst seit wenigen Jahrzehnten ist man besonders durch Ramel auf diesen Baum aufmerksamer geworden, und hat mit Erfolg versucht ihn im südlichen Europa in Frankreich, Italien, Spanien u. s. w. und besonders auch in Algier zu acclimatisiren, theils weil das Holz ein schnelles Wachsthum zeigt und durch seine Haltbarkeit vorzüglich als Bauholz sich eignen soll, besonders aber weil die Bäume selbst vielleicht durch den Reichthum der Blätter an ätherischem Oel einen höchst günstigen Einfluss auf die Salubrität einer Gegend haben sollen. Man glaubte sich zu der Annahme berechtigt, dass die grosse Verbreitung der Eucalyptus-Arten in Australien wesentlich die Ursache sei, dass hier Fieber und andere Krankheiten fast unbekannt sind; und man will gefunden haben, dass seit der Anpflanzung dieser Bäume in verschiedenen Theilen von Italien, Frankreich und Algier, in welchen sonst Fieber und Malaria herrschend waren, diese verschwunden seien. Man hat dann auch verschiedene Theile von *E. globulus* besonders die Blätter [2]) als Heilmittel verwendet, diese theils unmittelbar ganz oder gepulvert, theils hat man verschiedene Präparate daraus dargestellt, Tincturen und Abkochungen, wässeriges, weingeistiges und ätherisches Extract, besonders das durch Destillation der Blätter mit Wasser erhaltene ätherische Oel (s. d.), sowie die dabei erhaltene Lösung desselben in Wasser. Die verschiedenen Präparate sind theils äusserlich, vielfach innerlich angewendet; man hat die Blätter oder die Abkochung zum Verbinden von Wunden zur Zerstörung von Fäulnissproducten gebraucht, namentlich die verschiedenen Präparate innerlich als Febrifugum und selbst als Vermifugum verwendet; die Wirksamkeit dieser Präparate ist sehr verschieden beurtheilt; von Manchen sind diese Präparate in ihrer Bedeutung über die Chinaalkaloïde gestellt; Andere haben wenig Erfolg damit gehabt. In Deutschland scheinen die Präparate sich nicht so bewährt, wenigstens nicht solchen Erfolg gefunden zu haben, wie besonders in Frankreich.

In der Rinde verschiedener Eucalyptus-Arten fand Müller [3]) 4 bis 8 Proc., in anderen 20 bis 27 Proc. Gerbsäure und etwa 1 bis gegen 3 Proc. Gallussäure. Das Extract der Rinde und des Holzes verschiedener Arten von Eucalyptus gleicht dem Catechu oder Kinogummi, und kann wie dieses zum Gerben und Färben verwendet werden; doch ist der Gehalt an Gerbstoff sehr verschieden (Wiesner [4]). Der Hauptbestandtheil der Blätter von *E. globulus* ist das ätherische Oel (s. figd. Art.); Cloëz erhielt von frischen Blättern 2,75 Proc., von eingetrockneten Blättern über 6 Proc. äther. Oel. Sie enthalten nach Hartzer ausserdem Gerbsäure, verschiedene Harze, Fette u. s. w.; beim Ausziehen der Blätter mit Weingeist lösen sich Harze; aus der Lösung wird durch essigsaures Blei und Ammoniak ein Harz gefällt, ein anderes bleibt in Lösung; dieses letztere bildet mit Schwefelsäurehydrat eine rothe Sulfosäure, die durch Aether violett wird. Aether zieht aus den mit Weingeist erschöpften Blättern eine wachsartige Masse, ein durch Kali verseifbares in Nadeln krystallisirendes Fett (77,0 Kohlenstoff auf 11,0 Wasserstoff enthaltend), bei etwa 245^0 schmelzend, und ein weisses nicht verseifbares, in Aether schwer lösliches Fett (78,0 Kohlenstoff auf 10,8 Wasserstoff), vielleicht Cerylalkohol. Ein Alkaloïd oder krystallisirbares Glucosid ward in den Blättern nicht gefunden [5]).

Von den Blättern von *E. viminalis* Labil. und anderen Arten stammt die australische Manna oder Eucalyptus-Manna. Diese bildet eine lockere körnige Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser ein krystallisirbarer Zucker $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ oder richtiger $C_{12}H_{24}O_{12} + 2\,H_2O$ erhalten, den Johnston [6]) für Glucose hielt; nach Berthelot [7]) ist er eine Verbindung von Glucose $C_6H_{12}O_6$ mit dem isomeren Eucalyn $C_6H_{12}O_6$ (s. unten), und diese Verbindung nennt er Melitose; diese krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln, die schwach süss schmecken und etwa die Löslichkeit wie Mannit zeigen; die wässerige Lösung zeigt das Rotationsvermögen $\alpha = +\,60^0$. Die Melitose verliert bei 100^0 das Krystallwasser; bei 130^0 färbt sie sich gelb unter anfangender Zersetzung. Verdünnte Schwefelsäure mit Melitose erhitzt bildet eine krystallisirbare, alkalische Kupferlösung reducirende Masse. Salzsäure verkohlt Melitose; beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und Schleimsäure; Barytwasser zersetzt Melitose nicht. Bei Einwirkung von Bierhefe auf die wässerige Lösung bildet sich durch Zersetzung der Glucose Kohlensäure und Alkohol ($2\,CO_2 \cdot 2\,C_2H_6O$), und

---

p. 703; *5*, p. 270, 474; *6*, p. 912; Rep. Pharm. 1870, S. 428; 1871, S. 241; 1874, S. 50, 649, 664. — [3]) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. *17*, S. 296. — [4]) Zeitschr. f. österr. Apoth. 1871. *9*, S. 497. — [5]) Compt. rend. *81*, p. 1248; Dt. chem. Ges. 1876, S. 189, 314; vergl. Rep. Pharm. 1869, S. 557. — [6]) J. pr. Chem. *29*, S. 485. — [7]) Compt. rend. *41*, p. 392; Chem. Centralbl. 1855, S. 699.

Eucalyn $C_6H_{12}O_6$ bleibt zurück; bei 100° getrocknet bildet dieses einen Syrup, der rechts polarisirt (α = ungefähr + 50°); er färbt sich schon bei 110°; bei 200° wird er schwarz und unlöslich; er wird durch Säuren wie durch Basen zersetzt und reducirt die alkalische Kupferlösung leicht. Er ist nicht gährungsfähig, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. *Fg.*

Eucalyptusöl. Das durch Destillation der Blätter verschiedener Eucalyptus-Arten erhaltene Oel (etwa 6 Thle. Oel aus 100 Thln. Substanz); nach Gladstone [1]) hat das nach Cajeputöl riechende Oel von *E. oleosa* Müll. ein specif. Gewicht von 0,93, und sein Drehungsvermögen = + 4°, während das Oel von *E. amygdalina* von 0,88 specif. Gewicht das Drehungsvermögen — 136° zeigt; und das Oel von *E. resinifer* hauptsächlich ein nach Terpentinöl riechendes Terpen $C_{10}H_{16}$ enthält.

Das in *E. globulus* erhaltene ätherische Oel ist dünnflüssig fast farblos, zeigt einen eigenthümlichen campherähnlichen Geruch, löst sich wenig in Wasser, leicht in absolutem, weniger in wässerigem Alkohol. Es ist ein Gemenge und enthält nach Cloëz [2]) ausser einer geringen Menge eines flüchtigen alkoholartigen Körpers hauptsächlich ein bei 170° bis 175° siedendes Oel, etwas bei 188° siedendes und wenig über 200° siedendes Oel. Durch wiederholte Destillation über Kalihydrat wird ein bei 175° siedendes Oel erhalten, welches Cloëz für einfach hält und Eucalyptol nennt, nach ihm = $C_{12}H_{20}O$, von 0,905 specif. Gew. und + 10,42° Rotationsvermögen. Es löst sich leicht in Alkohol, die sehr verdünnte Lösung riecht nach Rosen. Mit Salzsäuregas bildet es theilweise eine krystallinische Substanz, welche aber an der Luft rasch Salzsäure verliert und wieder flüssig wird. Mit Phosphorsäureanhydrid behandelt giebt das Eucalyptol hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff Eucalypten $C_{12}H_{18}$ von 0,836 specif. Gewicht, bei 165° siedend, und eine geringe Menge von über 300° siedendem Eucalyptolen.

Nach Homeyer und Faust [3]) enthält das Eucalyptusöl, neben wenig bei 156° siedendem Terpen $C_{10}H_{16}$, hauptsächlich (etwa 90 Proc.) das Eucalyptol von Cloëz, welches durch Rectification über Natrium vollständig gereinigt wird, und einen bei 216° bis 218° siedenden campherähnlichen Körper, eine ölige Flüssigkeit $C_{10}H_{16}O$, welche mit Schwefelphosphor behandelt Cymol $C_{10}H_{14}$ giebt. Das Eucalyptol ist nach Homeyer und Faust nicht ein einfacher Körper, wie Cloëz annimmt, sondern ein Gemenge von 70 Thln. Eucalypten mit 30 Thln. Cymol, welche sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen; beim Behandeln mit Schwefelsäure bildet sich Cymolschwefelsäure; mit verdünnter Salpetersäure gekocht bildet sich Paratoluylsäure und Terephtalsäure.

Nach Poehl [4]) sollen die Eucalyptusblätter mit Wasserdampf in einer Atmosphäre von Kohlensäure destillirt werden, um reines unverharztes Oel zu erhalten; dieses Oel ist ein Terpen, hat ein specif. Gew. von 0,918 und ein specif. Drehungsvermögen von α = + 5,41°. Aus diesem reinen Eucalyptusöl wird durch Fractionirung bei Abschluss der Luft Eucalyptol erhalten von 0,917 specif. Gewicht und dem Rotationsvermögen α = + 9,96°. Das Oel verharzt sehr leicht und bildet ein linksdrehendes Harz. In Berührung mit Luft bildet Eucalyptusöl besonders im Sonnenlicht sowie beim Zerstäuben des mit Wasser gemengten Oels sogleich Ozon, welches sich leicht durch die Reaction auf Jodkaliumkleister, Thalliumoxydulhydrat u. a. m. nachweisen lassen.

Nach Oppenheim u. Pfaff [5]) gab das Oel von *E. odorata* und *E. amygdalina*, welches zwischen 160° und 250° destillirt, bei der Rectification zwischen 160° und 165° ein sauerstoffhaltendes Oel, zwischen 166° und etwa 200° destillirt sauerstofffreies Oel, aus welchem durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat ein bei nahe 175° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ (Dampfdichte gefunden 68,2) erhalten wird, welches weder mit Salzsäuregas ein krystallisirbares Chlorhydrat, noch bei längerem Stehen mit Wasser und Salpetersäure ein krystallisirbares Terpin giebt. Durch Jod wird das Terpen in Cymol verwandelt.

Auch die Blätter von anderen Arten von Eucalyptus geben bei der Destillation mit Wasser ätherische Oele, die sich aber im Geruch und in anderen Eigenschaften verschieden zeigen.

Nach Binz [6]) wirkt das Eucalyptol stark antizymotisch und setzt die Reflexerregbarkeit herab; es kann in Dosen von 5 g ohne Nachtheil von Menschen genommen werden, wobei der Harn den Geruch nach Eucalyptol zeigt. *Fg.*

Eucalyptusöl: [1]) Chem. Centralbl. 1864, S. 575. — [2]) Compt. rend. *70*, p. 687; Ann. Ch. Pharm. *154*, S. 372; Dt. chem. Ges. 1870, S. 418. — [3]) Arch. Pharm. [3] *5*, S. 385; Dt. chem. Ges. 1874, S. 63, 1429. — [4]) Chem. Centr. 1877, S. 791; vgl. Kinzgett, Pharm. J. Trans. [3] *7*, p. 449. — [5]) Dt. chem. Ges. 1874, S. 626. — [6]) Rep. Pharm. [2] *22*, S. 342.

Euchema spinosum Ag. soll das Agar-Agar liefern.

Euchlorine s. bei Unterchlorsäure (Bd. II, S. 633).

Euchlorit von Chester in Massachusetts, Schiefer bildend, zusammengesetzt aus basisch-spaltbaren Schuppen, einaxig, in dünnen Blättchen durchscheinend, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, dunkelgrün, biegsam, nicht elastisch. H. = 2,5; specif. Gewicht = 2,84. Vor dem Löthrohre sich aufblätternd, schwer schmelzbar zu graulichem Email, wird in concentrirter Salzsäure langsam angegriffen. F. Pisani[1]) fand 39,55 Kieselsäure, 15,95 Thonerde, 7,80 Eisenoxyd, 22,25 Magnesia, 4,10 Glühverlust, 10,35 Kali und Natron (aus dem Verlust). *Kt.*

Euchroit von Libethen in Ungarn, auf Glimmerschiefer aufgewachsene kurzprismatische orthorhombische Krystalle, ∞P 117° 20′ mit $\infty P\breve{2}$ 78° 48′, $0P$, $P\breve{\infty}$ 87° 52′ u. a., die verticalen Flächen vertical gestreift; unvollkommen spaltbar parallel ∞P und $P\breve{\infty}$. Smaragd- bis lauchgrün, glasglänzend, durchsichtig bis kantendurchscheinend, spröde, hat spangrünen Strich, H. = 3,5 bis 4,0 und specif. Gew. = 3,3 bis 3,4. Enthält $4\,CuO$, $1\,As_2O_5$ und $7\,H_2O$[2]). Im Kolben wird er gelblichgrün und zerreiblich, vor dem Löthrohre in der Zange schmilzt er und erstarrt zu einer grünlichbraunen krystallinischen Masse. In Salpetersäure ist er auflöslich. *Kt.*

Euchron, Euchronsäure s. unter Mellithsäure, Zersetzung des Ammoniaksalzes.

Euchysiderit syn. Augit.

Eudialyt, hexagonal, rhomboedrisch-hemiedrisch, dicktafelartige Krystalle $0R$ mit R, dessen Endkantenwinkel = 73° 30′, $R\infty$, $^1/_4R$ u. a., auch derb mit krystallinisch-körniger Absonderung. Deutlich spaltbar parallel $0R$, weniger deutlich nach $^1/_4R$ und $R\infty$; Bruch uneben. Pfirsichblüth- bis bräunlichroth und braun, glas- bis wachsglänzend, schwach durchscheinend bis fast undurchsichtig, spröde, hat H. = 5,0 bis 5,5 und specif. Gew. = 2,84 bis 3,01. Vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar zu graulichgrünem Email, in Phosphorsalz löslich, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure so stark anschwillt, dass die Perle ihre Kugelform verliert. In Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Nach den Analysen des von Kangerdluarsuk in Grönland[3]) und des Eukolit genannten von Brevig in Norwegen[4]) enthält er im Mittel $2\,Na_2O$, $3\,CaO$ und $10\,SiO_2$, wobei $^1/_{11}$ bis $^1/_7\,SiO_2$ durch ZrO_2 ersetzt ist, neben jenen Basen etwas Eisen- und Manganoxydul, auch zum Theil wenig K_2O vorkommen. Bei der Uebereinstimmung des Eudialyt und Eukolit ist zu bemerken, dass nach A. des Cloizeaux[5]) jener optisch positiv, dieser negativ ist. Geringer Gehalt an Chlor und Wasser ist fast durchgehends gefunden worden. *Kt.*

Eudiometer, Eudiometrie s. Analyse, volumetrische von Gasen (Bd. I, S. 493).

Eudnophit in Syenit von Lamoë in Norwegen, krystallinisch-körnig, selten krystallisirt, orthorhombisch, ein Prisma ∞P von 120° mit den Längsflächen und einem Querdoma, deutlich basisch spaltbar, unvollkommen parallel den Quer- und Längsflächen, optisch zweiaxig, im Uebrigen mit Analcim, auch in der Zusammensetzung[6]) übereinstimmend. *Kt.*

Eugenallophansäure s. unter Eugenol.

Eugenesit von Tilkerode am Harz, nach Zinken[7]) hexagonales Palladium mit Silber, Gold und Selen, sechsseitige Tafeln, silberweiss bis hell stahlgrau und vollkommen basisch spaltbar. *Kt.*

Eugenglanz syn. Polybasit.

Eugenia. Der rothe Saft der Früchte von *E. australis*, der australischen Myrthe[8]), hat ähnliche Bestandtheile und Eigenschaften wie der Saft der rothen

---

[1]) Compt. rend. *83*, p. 167. — [2]) Turner, Edinb. ph. J. *4*, p. 301; Wöhler, Ann. Ch. Pharm. *51*, S. 285; Kühn, Ebend. *51*, S. 128. — [3]) Stromeyer, Gilb. Ann. *63*, S. 379; Pfaff, Schweigg. J. *29*, S. 1; C. Rammelsberg, Pogg. Ann. *63*, S. 142; A. Damour, Compt. rend. *43*, p. 1197; Nylander, N. Jahrb. f. Min. 1870, S. 488. — [4]) Th. Scheerer, Pogg. Ann. *61*, S. 222; Damour, Compt. rend. *43*, p. 1197; Nylander, N. Jahrb. f. Min. 1870, S. 488. — [5]) Ann. min. *11*, p. 270. — [6]) B. v. Bork u. J. Berlin, Pogg. Ann. *79*, S. 303. — [7]) Pogg. Ann. *16*, S. 496. — [8]) de Luca u. Ubaldini, Compt. rend. *61*, p. 743; Chem. Centralbl. 1865, S. 1163; 1866, S. 431.

Trauben; er enthält Weinsäure, Zucker und Farbstoff, geht leicht in Gährung und giebt einen bouquetreichen rothen Wein.

Die Rinde von *E. Smithii* (Australien) enthält nach Müller*) 16,9 Gerbsäure und 3,6 Gallussäure. *Fg.*

Eugenin, Nelkencampher. Eine krystallinische Substanz, welche sich aus dem über Nelken (den Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) destillirten Wasser beim Stehen in weissen perlmutterglänzenden Krystallen absetzt, von Bonastre**) (1834) zuerst beobachtet, nach Dumas***) $C_{10}H_{12}O_2$, also isomer oder polymer mit Eugenol, und steht zu diesem vielleicht in derselben Beziehung wie Benzoïn zum Benzoylwasserstoff. Eugenin riecht und schmeckt schwach nach Nelkenöl, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich; durch Salpetersäure wird es blutroth. *Fg.*

Eugenkohlensäure, Eugenolkohlensäure s. unter Eugenol (S. 167).

Eugenol, Eugensäure, Nelkensäure. Ein Phenol; Formel $C_{10}H_{12}O_2$, nach Erlenmeyer[1]) u. Wassermann[12]) ist die Structurformel wahrscheinlich $= C_6H_3.OCH_3.OH.C_3H_5$. Der Kohlenwasserstoff C_3H_5 ist nach Erlenmeyer wahrscheinlich Allyl $= CH.CH_2.CH$, nicht Methyl-Vinyl wie er früher annahm. Es ist zuerst aus dem ätherischen Oel der Nelken (den Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) dargestellt, später dann auch im Oel von Piment (den Früchten von *Myrtus Pimenta*) gefunden; ferner im Zimmtblätteröl aus Ceylon, im Oel von *Canella alba*, von *Laurus nobilis*, von *Persea caryophyllata* (brasilianischer Nelkenzimmt) u. a. enthalten. Bonastre[2]) stellte wohl zuerst die Nelkensäure dar, die später von Ettling[3]), Böckmann[4]), Stenhouse[5]), Cahours[6]), Brüning[7]), Baeyer[8]), Oeser[9]) u. A.[10]) genauer untersucht ward. Es bildet sich auch wie es scheint bei der Reduction von Coniferylalkohol mit Natriumamalgam (Tiemann[11]).

Zur Darstellung von Eugenol wird Nelkenöl oder eines der anderen genannten Oele mit starker Kalilauge geschüttelt, nach dem Zusatze von Wasser das indifferente Oel abgenommen, worauf der Rückstand mit Säure übersättigt, und die Nelkensäure im Strom von Wasserstoff oder Kohlensäure rectificirt wird. Oder man zersetzt die wässerige Lösung von Eugenol-Kali mit Schwefelsäure, schüttelt mit Aether aus, und destillirt den Aether ab, wo reines Eugenol zurückbleibt.

Eugenol ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch des Nelkenöls, gewürzhaft brennend schmeckend, von 1,0779 specif. Gewicht[12]) bei 0^0, 1,063 bei 18^0; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Eisessig[12]). Es siedet bei 247^0 bei normalem Druck[10]) [243^0 [3]), 251^0 [10])]; bei der Rectification bleibt immer eine kleine Menge eines harzartigen Rückstandes, wohl durch Polymerisirung von etwas Oel. An der Luft färbt sich das Eugenol bald dunkel, weniger leicht in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Es reducirt alkalische Kupferlösung auch in der Siedhitze nicht, in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak versetzt scheidet es beim Stehen einen Silberspiegel ab. Mit trocknem Silberoxyd zusammengerieben, erhitzt es sich bis zur Entzündung. Salpetersäure mit Eugenol erhitzt giebt Oxalsäure und ein braunes

---

*) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. *17*, S. 296; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 807. — **) J. pharm. (1834) *20*, p. 565; Ann. Ch. Pharm. *13*, S. 91. — ***) Ann. ch. phys. [2] *53*, p. 164; Ann. Ch. Pharm. *9*, S. 71.

Eugenol: [1]) Dt. chem. Ges. 1877, S. 628. — [2]) Bonastre, Mag. Pharm. *20*, S. 141; Dumas, Ann. Ch. Pharm. *9*, S. 65; *27*, S. 151. — [3]) Ettling, Ebend. *9*, S. 68. — [4]) Ebend. *27*, S. 155. — [5]) Ebend. *95*, S. 103. — [6]) Ann. ch. phys. [3] *52*, p. 201; Ann. Ch. Pharm. *108*, S. 312. — [7]) Ebend. *104*, S. 202. — [8]) Ebend. *114*, S. 163. — [9]) Ebend. *131*, S. 277. — [10]) Williams, Ebend. *107*, S. 238; Calvi u. Chiozza, Ebend. *99*, S. 242; Church, Pharm. Centralbl. 1855, S. 400. — [11]) Dt. chem. Ges. 1875, S. 1185; 1876, S. 418. — [12]) Erlenmeyer u. Wassermann, Ann. Ch. Pharm. *179*, S. 366. — [13]) Scheuch, Ebend. *125*, S. 14. — [14]) Hlasiwetz u. Barth, Ebend. *139*, S. 91. — [15]) Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. [2] *2*, S. 430. — [16]) Tiemann, Dt. chem. Ges. 1876, S. 53. — [17]) Cahours, Compt. rend. *84*, p. 157, 1195; Dt. chem. Ges. 1877, S. 237; Chem. Centr. 1877, S. 517. — [18]) Gräbe u. Borgmann, Ann. Ch. Pharm. *158*, S. 282. — [19]) Wassermann, Dt. chem. Ges. 1877, S. 236. — [20]) Chem. Soc. J. [2] *13*, p. 113; Jahresber. 1875, S. 853. — [21]) Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. Ch. Pharm. *139*, S. 95. — [22]) Hierauf beruht das von Tiemann angegebene Verfahren zur Gewinnung von Vanillin aus Eugenol s. Dt. chem. Ges. 1877, S. 1907. — [23]) Tiemann u. Nagajosi Nagai, Dt. chem. Ges. 1877, S. 201. — [24]) Erlenmeyer, Ebend. 1876, S. 273.

Harz. — Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure [12]) erhitzt, giebt Eugenol 1 At. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) auf 8 At. Kohlensäure $(CO_2)_8$ und 1 At. H_2O.

Bei der Oxydation des Eugenols in alkalischer Lösung durch Kalipermanganat bildet sich Vanillin, wobei zuerst vielleicht ein polymeres Eugenol entsteht [24]).

Chlorgas zersetzt Eugenol unter Bildung von Harz; beim Erhitzen mit Phosphorperchlorid bilden sich Chlormethyl und harzartige Producte. Mit Phosphortrichlorid [9]) auf etwa 60° erhitzt bildet sich das Anhydrid oder der Aether des Eugenols und eine Verbindung des Eugenols mit phosphoriger Säure.

Das Anhydrid des Eugenols $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2.O$ ist eine zähe in Aether lösliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen leicht zersetzt, und mit wässerigen Alkalien erwärmt wieder Eugenol bildet.

Das Phosphit des Eugenols $C_{10}H_{11}O.H_2PO_3$ ist ein amorphes gelbes in Alkohol lösliches Pulver, beim Erhitzen bläht es sich auf ohne zu schmelzen; es färbt Eisenoxydsalze grün, und reducirt sie zu Oxydulsalz; es reducirt auch Quecksilber- und Silbersalze [9]).

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung von Eugenol blau. Mit Brom verbindet es sich zu einem dickflüssigen dunkelbraunen Körper [12]).

Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt giebt es ein geruchloses Eugenharz, vielleicht $C_{10}H_{12}O_2$ oder $C_{10}H_{12}O_3$; es schmeckt bitter, die alkoholische Lösung zeigt veilchenblauen Dichroismus; bei der trocknen Destillation wird es zersetzt [14]).

Bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Eugenol bildet sich neben Jodmethyl eine rothe harzartige Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_9H_{10}O_2$ entspricht [15]).

Beim Erhitzen von Eugenol mit überschüssigem Baryt soll sich ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bilden (Church). Nach einer späteren Untersuchung bilden sich beim Erhitzen von 2 Thln. Eugenol mit 3 Thln. Baryt und 1 Thl. Zinkpulver flüchtige Producte, bei deren Fractionirung hauptsächlich ein farbloses Oel von 1,046 specif. Gewicht erhalten wird; es hat die Zusammensetzung des Methyleugenols (s. unten) $C_{11}H_{14}O_2$ und giebt bei der Oxydation auch Dimethyloxybenzoësäure, siedet aber erst bei 262°, hat also einen höheren Siedepunkt, und ist daher wohl nicht identisch, sondern nur polymer mit Methyleugenol (Church [20]).

Bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Eugenol bildet sich Protocatechusäure und Essigsäure [20]). Es absorbirt reichlich Cyansäuredampf und bildet Eugenallophansäure [8]) $= C_{12}H_{14}N_2O_4 = C_{10}H_{12}O_2.(CHNO)_2$, eine in seideglänzenden geruchlosen und geschmacklosen Nadeln krystallisirende Säure, die sich wenig in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether löst; sich beim Erhitzen zersetzt in Eugenol und Cyanursäure, und mit Baryt und Wasser zusammengerieben Eugenol-Baryt und allophansaures Salz bildet [8]).

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Eugenol bildet sich Eugenolkohlensäure und Eugetinsäure $C_{11}H_{12}O_4$, diese ist ein zweiatomiges Phenol, welches in dünnen farblosen Prismen krystallisirt, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 124° schmelzen, aber bei stärkerem Erhitzen leicht in Kohlensäure und Eugenol zerfallen (Scheuch [13]).

Die neben der Eugetinsäure gebildete und ihr isomere Eugenolkohlensäure $C_{10}H_{12}O_2.CO_2$ ist als Natronsalz in der Lösung, und wird beim Uebersättigen mit Salzsäure sogleich in Kohlensäure und Eugenol zersetzt.

Beim Erhitzen der Chloride von Anisyl, Benzoyl, Cumyl und Toluyl mit Eugenol bilden sich unter Entwickelung von Salzsäure Aether der betreffenden Säuren, Eugenyle von Cahours; durch Behandeln mit wässeriger Kalilauge wird das überschüssige Chlorür und das unverbundene Eugenol entfernt, worauf der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wird (Cahours [6]).

Die Verbindungen sind neutral, nicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; sie werden nicht durch siedende Kalilauge zersetzt, wohl aber durch Schmelzen mit Kalihydrat.

Beim Erhitzen gleicher Theile Eugenol und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler bildet sich Aceteugenol, Essigsäureeugenol [16]) $C_{10}H_{11}O_2.C_2H_3O$, eine ölige Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur perlmutterglänzende Krystallblättchen bildet, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser unlöslich sind, bei 30° schmelzen und bei 270° unzersetzt destilliren. In concentrirter Schwefelsäure löst Aceteugenol sich mit tiefrother Farbe; durch siedende Kalilauge wird es zersetzt in Eugenol und essigsaures Salz. Wird eine Lösung von Aceteugenol in Eisessig zu einer auf 30° bis 40° erwärmten Lösung von Kalipermanganat gesetzt, so findet Oxydation statt; wird die so erhaltene Lösung nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge eingedampft, so wird Vanillin [22]) und Vanillinsäure erhalten; wird dagegen die saure Lösung mit etwas Schwefelsäure versetzt eingedampft, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher

neben Acetvanillin Acetvanillinsäure und die schwieriger in Wasser lösliche Acetalphahomovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5$ enthält, die sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löst, bei 140° schmilzt; in essigsaurer Lösung mit Kalipermanganat bei 60° bis 70° behandelt wird diese Säure in Acetvanillinsäure umgewandelt [23]).

Benzoësäure-Eugenol, Benzeugenyl $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2 . C_7H_5O$. Farblose Krystalle, die gegen 55° schmelzen und bei 360° sieden.

Cuminsäure-Eugenol, Cumyleugenyl $C_{20}H_{22}O_3 = C_{10}H_{11}O_2 . C_{10}H_{11}O$. Glänzende Tafeln, die bei gelinder Wärme schmelzen und über 400° sieden.

Toluylsäure-Eugenol, Tolueugenyl $= C_{18}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2 . C_8H_5O$. Ist der Benzoësäureverbindung ähnlich.

Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Eugenols mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale bilden sich die substituirten Eugenole, in welchen Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist [17]).

Aethyleugenol [6] [12]) $C_{12}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}(C_2H_5)O_2$ bildet sich beim Erhitzen von 50 Thln. Eugenol mit 17 Thln. Kalihydrat in 40 Thln. Wasser gelöst unter allmäligem Zusatz von 33 Thln. Bromäthyl. Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und 1,026 specif. Gewicht bei 0°, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in Essigsäure; es siedet bei 254° unter Normaldruck. Es färbt sich am Licht gelb. Beim Destilliren von Aethyleugenol bildet sich ein Polymerisirungsproduct $(C_{12}H_{16}O_2)_4$, welches in Blättchen krystallisirt, die bei 125° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren [12]). Das Aethyleugenol wirkt auf ammoniakalische Silberlösung reducirend. Beim Erhitzen desselben mit Essigsäure und Kalibichromat bildet sich Aethylmethyloxybenzoësäure $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_3(OC_2H_5) . OCH_3 . COOH$; feine weisse nadelförmige Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in wässerigen Alkalien. Die Krystalle schmelzen bei 190°, und lassen sich vorsichtig erhitzt sublimiren. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt bildet sich Aethyl- und Methyljodür und Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2 . COOH$, und durch Zersetzung desselben Brenzcatechin $C_6H_6O_2$.

Bei Einwirkung von Brom auf Aethyleugenol bildet sich ein Bromäthyleugenoldibromid $C_{12}H_{15}Br_3O_2$; seideglänzende Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich sind, bei 80° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Beim Erhitzen der in Alkohol gelösten Verbindung mit Zink bildet sich das Monobrom-Aethyleugenol $C_{12}H_{15}BrO_2$, rhombische, blau und rosa fluorescirende Prismen, die in Alkohol und Aether löslich sind und bei 48° schmelzen.

Bei der Oxydation von Aethyleugenol mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich neben Aethylmethyloxybenzoësäure eine geringe Menge von Vanillin [12]).

Aethyleneugenol $C_{22}H_{26}O_4 = (C_{10}H_{11}O_2)_2 . C_2H_4$ bildet perlmutterglänzende Krystalle, welche sich in heissem Alkohol, Aether oder Benzol leicht lösen und bei 89° schmelzen. Bei der Oxydation mit Kalipermanganat bildet sich eine schwer lösliche Säure [17]).

Allyleugenol [17]) $C_{13}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O_2 . C_3H_5$ ist gelblich, flüssig, hat bei 15° ein specif. Gewicht = 1,018, und siedet bei 270°.

Amyleugenol [17]) $C_{15}H_{22}O_2 = C_{10}H_{11}O_2 . C_5H_{11}$, eine Flüssigkeit von 0,976 specif. Gewicht bei 16°, siedet gegen 285°, und bildet bei der Oxydation die gute krystallisirende Methylamylprotocatechusäure $= C_{13}H_{18}O_4$.

Benzyleugenol [17]) ist ein gelbliches Oel, welches sich beim Sieden theilweise zersetzt.

Butyleugenol. Das Isobutyleugenol [17]) $C_{14}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11}O_2 . C_4H_9$ ist eine gelbliche Flüssigkeit von 0,985 specif. Gewicht bei 16°; sie siedet bei nahe 270° und giebt bei der Oxydation Methylisobutylprotocatechusäure $= C_{12}H_{16}O_4$.

Hexyleugenol siedet bei nahe 300°.

Methyleugenol [18]) $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11}(CH_3)O_2$ bildet sich beim Erhitzen von Eugenol mit Natronlauge und Jodmethyl, eine farblose bei nahe 239° siedende Flüssigkeit.

Wird die Lösung von Methyleugenol mit Brom [19]) behandelt, so bildet sich Monobrommethyleugenoldibromid $C_{11}H_{13}BrO_2 . Br_2$, eine krystallisirbare Verbindung; wird die alkoholische Lösung derselben mit Zink behandelt, so bildet sich Monobrommethyleugenol $C_{11}H_{13}BrO_2$, ein farbloses Oel, welches unter 0,044 m Druck bei 85° siedet, und durch Erhitzen mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther den Aethyläther der Methyleugetinsäure neben einem weissen krystallinischen Quecksilber haltenden Körper bildet. Diese Säure $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_2 . C_3H_5 . (OCH_3)_2 . CO_2H$ bildet in Wasser schwer lösliche, bei 179° schmelzende Krystalle.

Beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Eisessig bildet sich Dimethyloxybenzoësäure $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OCH_3)_2COOH$, welche in glänzenden farblosen Nadeln krystallisirt, die sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 180° schmelzen. Das Silbersalz $C_9H_9O_4 . Ag$ krystallisirt aus Wasser in Nadeln [18]).

Eugenol reagirt schwach sauer; es verbindet sich mit Basen zu krystallisirbaren Salzen; die Alkalisalze sind löslich und krystallisirbar; sie absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich braun; sie färben Eisenoxydulsalze lila, Eisenoxydsalze zuerst lila, dann violett und blau; sie fällen Kupfersulfat grünlich.

Ammoniumsalz $C_{10}H_{11}O_2 . NH_4$ scheidet sich aus der wässerigen Lösung in Körnern ab, die etwas über 0° schmelzen [7]).

Bariumsalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2 . Ba$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Bleisalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2 . Pb + PbO$, durch Fällen von Alkalisalz mit Bleiessig dargestellt, bildet einen gelben pflasterartigen Niederschlag.

Kalisalz, saures $C_{10}H_{11}O_2 . K + C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Krystalle, die sich in Alkohol ohne Zersetzung lösen, beim Lösen in Wasser aber Säure abscheiden [7]).

Kalksalz bildet gelbe glimmerähnliche Blättchen.

Magnesiasalz ist amorph, in Wasser unlöslich.

Natronsalz bildet seideglänzende warzenförmige Krystalle.

Strontiansalz ist dem Barytsalz ähnlich. *Fg.*

Eugenolkohlensäure und **Eugenyle** s. unter Eugenol (S. 167).

Eugensäure syn. Eugenol.

Eugetinsäure s. unter Eugenol (S. 167).

Euglena. Der Farbstoff der auf Teichen oft in dicken ziegelrothen Schichten sich findenden *E. sanguinea* [1]) ist in Aether löslich; kalter Alkohol fällt ihn aus der ätherischen Lösung; aus heissem Alkohol scheidet er sich in granatrothen Octaëdern ab. Er löst sich auch in Terpentinöl und in Kalilauge zu einer blutrothen Flüssigkeit.

Der Farbstoff [2]) von *E. viridis* ist leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in alkalischen Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser; die ätherische Lösung zeigt eine starke blutrothe Dispersion des Lichtes. Dieser grüne Farbstoff verhält sich durchaus verschieden vom Chlorophyll der Phanerogamen und der grünen Laubmoose.

Die in den Infusorien vorkommenden Körnchen bezeichnet Gottlieb als Paramylum (s. unter Stärkmehl). *Fg.*

Eukairit von Skrikerum im Kirchspiele Tryserum in Smaland in Schweden, derb krystallinisch-feinkörnig, bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, weich, im Striche glänzend. Vor dem Löthrohre leicht zu bleigrauem Metallkorn schmelzbar. In Salpetersäure löslich. Nach Berzelius [3]) $Ag_2Se + Cu_2Se$. *Kt.*

Eukamptit in Granit bei Pressburg in Ungarn, lamellar, vollkommen basisch spaltbar, dunkelgrün ins Bräunliche, perlmutterartig glänzend, undurchsichtig, dünne Blättchen hyazinthroth durchscheinend, dieselben gemein biegsam. H. = 2,0, specif. Gew. = 2,73. Blättert sich vor dem Löthrohre sehr stark auf, schmilzt ziemlich schwierig und wird magnetisch. In Salzsäure löslich, Kieselsäure ausscheidend. Nach C. v. Hauer [4]) enthält er 3 Mg, Fe O, 3 SiO_2, 1 Al_2O_3 und 1 H_2O. *Kt.*

Euklas, klinorhombisch; die bisweilen sehr flächenreichen Krystalle zeigen meist vorherrschend ein Prisma $\infty P 2$, dessen klinodiagonalen Kanten = 115° 0′ sind, mit den Längsflächen und einer hinteren Hemipyramide $3 P 3$, deren klinodiagonalen Endkanten = 105° 49′ sind. Sie finden sich lose in Peru und in den Goldseifen des südlichen Ural, sowie in Drusenhöhlen eines Chloritschiefers bei Boa Vista in Brasilien. Sehr vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, weniger parallel einem hinteren Querhemidoma $P'\overline{\infty}$, welches gegen die Querflächen unter 49° 8′ geneigt ist, in Spuren parallel den Querflächen. Hell berggrün bis gelb und blau, auch farblos, glasglänzend, durchsichtig bis halbdurchsichtig, spröde und leicht zersprengbar, hat H. = 7,5 und specif. Gew. = 3,08 bis 3,10. Vor dem Löthrohre stark erhitzt schwillt er an und dünne Splitter schmelzen zu

---

[1]) Wittich, Chem. Centralbl. 1864, S. 576. — [2]) Salm-Horstmar, Pogg. Ann. *97*, S. 331. — [3]) Schweigg. J. *23*, S. 477. — [4]) Wien. Acad. Ber. *9*, S. 609.

weissem Email, mit Kobaltsolution geglüht wird er blau. Er ist in Säuren unlöslich. Er enthält [1] $2\,BeO$, $2\,SiO_2$, $1\,Al_2O_3$ und $1\,H_2O$, während bei früheren Analysen [2] kein Wasser gefunden wurde. *Kt.*

Euklasit, grüner Apatit vom Baikalsee.

Eukolit ist Eudialyt von Brevig in Norwegen.

Eukolit-Titanit nannte Th. Scheerer [3] ein krystallisirtes Mineral aus Norwegen, welches in der Gestalt und im specif. Gewicht = 3,57 dem Titanit gleicht, im Aussehen dem Eukolit. Es schmolz vor dem Löthrohre ziemlich leicht unter Blasenwerfen zu dunklem Glase und gab dabei Natronreaction, schwächer als Eukolit. Ausser Kieselsäure und Eisenoxyd wurde beträchtlicher Titangehalt nachgewiesen. *Kt.*

Eulysin. In dem alkoholischen Extract von Kork enthaltene fettähnliche Masse $C_{24}H_{36}O_3$, in 10 Thln. kaltem Alkohol löslich [4].

Eulyt. Zersetzungsproduct von Citraconsäure mit Salpetersäure (s. Bd. II, S. 721), nach Basset [5] $= C_6H_6N_4O_7$.

Eulytin von Schneeberg in Sachsen, tesseral, tetraedrisch-hemiedrisch, $\frac{2O2}{2} \cdot \frac{2O'2}{2}$ bisweilen mit $\frac{O}{2}$ und $\infty O \infty$, muschelig im Bruche, nelkenbraun bis gelblichgrau, weingelb bis graulichweiss, diamantglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, H. = 4,5 bis 5,0; specif. Gew. = 6,106. Vor dem Löthrohre unter Aufwallen leicht zur braunen Perle schmelzbar, in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Enthält $2\,Bi_2O_3$ und $3\,SiO_2$ [6]. Diese Verbindung ist dimorph, indem bei Johann-Georgenstadt kleine Kugeln auf Quarz vorkommen, welche aus radial gruppirten klinorhombischen Krystallen zusammengesetzt sind, farblos und diamantglänzend. Dieses Agricolit genannte Mineral wurde von A. Frenzel [7] analysirt und beschrieben. Der Agricolit von Schneeberg ist braun und wachsglänzend und zerspringt nach Bayer [8] vor dem Löthrohre heftig. *Kt.*

Eumanit ist Brookit von Chesterfield in Massachusetts.

Euodyl (von $\varepsilon\dot{\upsilon}\omega\delta\eta\varsigma$, süsslich schmeckend) nannte Williams [9] das dem Acetyl homologe Radical $C_{11}H_{21}O$, dessen Wasserstoffverbindung Euodylaldehyd nach ihm Bestandtheil des Rautenöls ist (s. d. Art. und Caprinylmethylür Bd. II, S. 392).

Euosmit in Klüften des Lignit von Thumsenreuth in der baierschen Oberpfalz, dicht bis erdig, braun bis gelb, der dichte mit muscheligem Bruche, in dünnen Splittern durchsichtig, leicht zersprengbar, spröde, H. = 1,5, specif. Gewicht = 1,2 bis 1,3, hat an Campher oder Rosmarin erinnernden Geruch, wird durch Reiben elektrisch. $C_{34}H_{58}O_2$ nach Wittstein [10]. Schmilzt bei 77^0, brennt angezündet mit aromatischem Geruche und stark leuchtender Flamme, wenig Asche hinterlassend. In Alkohol und Aether löslich, durch Zusatz von Wasser ein klebriges Harz ausscheidend, in heissem Terpentinöl löslich. In concentrirter Schwefelsäure theilweise löslich, kohlige Theile ausscheidend, die Lösung tief gelblichbraun gefärbt, beim Erkalten an der Oberfläche Harz abscheidend; Aetzkali und Aetzammoniak lösen wenig, werden tief gelb gefärbt. *Kt.*

Eupatorium. *E. cannabinum* L., Wasserhanf, Wasserdosten, enthält nach Boudet ätherisches Oel, Stärkmehl, einen bitteren scharfen Stoff; nach Buchner einen wirksamen Bitterstoff; nach Righini [11] einen bitteren in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Körper, der mit Schwefelsäure eine krystallisirbare Verbindung giebt.

Von *E. meliodoratum* [12] wird in Mexiko ein dort früher als Arzneimittel sehr geschätztes gelbes Harz erhalten, welches sich in Alkohol oder Aether nahezu vollständig löst.

Aus der Wurzel von *E. purpureum* ist eine gelbe krystallisirbare neutrale Substanz erhalten, welche in Wasser unlöslich und in kaltem Wasser wenig löslich ist [13].

---

[1] Damour, Compt. rend. *40*, p. 142. — [2] Berzelius, Schweigg. J. *27*, S. 73; Mallet, Phil. Mag. *5*, p. 127. — [3] Hartm. Zeit. *7*, S. 389. — [4] Siewert, J. pr. Chem. *104*, S. 118. — [5] Chem. News *24*, p. 310. — [6] Hünefeld, Schweigg. J. *53*, S. 84; Kersten, Pogg. Ann. *27*, S. 81; vom Rath, Ebend. *136*, S. 416. — [7] N. Jahrb. f. Min. 1873, S. 712. — [8] Ebend. S. 947. — [9] Philosoph. Transact. 1858, p. 199; Chem. Centr. 1858, S. 734. — [10] N. Jahrb. f. Min. 1864, S. 10. — [11] Mag. Pharm. *25*, S. 98. — [12] Hirschsohn, Arch. Pharm. 1877, *8*, S. 316. — [13] Lloyd, Am. J. Pharm. [4] *6*, p. 331; Arch. Pharm. 1877. *11*, S. 362.

Euphorbia. Die Euphorbien enthalten durchgehends Milchsaft, welcher zum Theil ätzend wirkt, zum Theil brechenerregend und purgirend. Ganz besonders giftig ist der Milchsaft von *E. myrthifolia*, *E. cotonifolia* und *E. caracasana*, der deshalb von Indianern als Pfeilgift verwendet wird. Die Samenkörner mehrerer Species wirken in ähnlicher Weise in Folge des Gehaltes eines fetten Oeles, so von *E. Cyparissias*, *E. hyberna* und *E. Lathyris*. Allein trotz dieser hervorragenden Eigenschaften dieser Pflanzen kennt man die näheren Bestandtheile derselben noch sehr wenig. Etwas näher wurden die folgenden Species untersucht.

E. Cyparissias sollte nach Riegel[1]) eine besondere organische, Euphorbin genannte Base enthalten, doch war es Hesse[2]) nicht möglich, in der blühenden Pflanze ein Alkaloïd nachzuweisen. Ferner behauptete Riegel für diese Pflanze das Vorkommen einer besonderen Säure, der Euphorbiasäure, welche anscheinend nur unreine Aepfelsäure[3]) war. Nach Stickel[4]) enthält diese Pflanze (wie auch *E. Esula*) Harz, Gallussäure und ähnliche Stoffe, einen flüchtigen, krystallisirbaren, weissen, camphorartig brennend schmeckenden Körper und einen gelben durch Zinnchlorür und Bleisalz fällbaren Farbstoff.

Petroläther entzieht der blühenden Pflanze eine wachsartige Substanz, welche aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln krystallisirt, bei 82° schmilzt und 82,25 Proc. C und 13,88 Proc. H enthält[2]).

In den Blüthen der Pflanze ist nach Höhn[5]) ein gelber Farbstoff, Luteïnsäure genannt, enthalten (wohl der schon von Stickel beobachtete), der beim Auskochen derselben mit 60proc. Weingeist in diesen übergeht und nach Beseitigung des Alkohols, des hierbei ausgeschiedenen Fettes und Harzes durch Bleiessig gefällt wird und aus dem Niederschlage mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. 5 kg frische Blüthen lieferten 3 g Luteïnsäure. Dieselbe scheidet sich aus ihren Lösungen zum Theil in feinen gelben Nädelchen, zum Theil warzig krystallinisch ab, sublimirt bei etwa 220° in gelben krystallinischen Flocken, schmilzt aber erst bei 273° bis 274°, dann eine dunkelbraune Masse bildend. Sie löst sich in 11000 Thln. kaltem und 3400 Thln. kochendem Wasser, 23,7 Thln. kaltem absoluten Alkohol und 272 Thln. reinem Aether, reagirt schwach sauer, färbt sich mit Eisenchlorid schön grün und reducirt Silberlösung, salpetersaures Quecksilberoxydul und alkalische Kupferlösung.

Die Säure fällt Bleiessig und Bleizuckerlösung orangegelb, Kupfervitriol schmutzig grün, in der Siedhitze Baryt- und Kalkwasser flockig gelbbraun, Alaunlösung orangegelb (letztere erst vollständig auf Zusatz von Natriumacetat), Zinnchlorür röthlichbraun.

Die Luteïnsäure löst sich in den reinen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe auf, ebenso in concentrirter Schwefelsäure. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine rothbraun gefärbte Lösung; beim Kochen entsteht Oxalsäure. Beim Destilliren mit Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure bildet sich anscheinend Ameisensäure, beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure.

Die Formel der Luteïnsäure ist noch zweifelhaft; Höhn nimmt $C_{20}H_{20}O_{12}$ dafür an. Ein längere Zeit bei 100° getrocknetes Präparat entsprach der Formel $C_{20}H_{18}O_{11}$, und ein solches von einer anderen Darstellung, welches sich allerdings durch leichtere Krystallisirbarkeit und leichtere Löslichkeit in heissem Wasser von ersterem unterschied, $C_{20}H_{26}O_{16}$ (Höhn).

Die in der Auvergne gesammelten Samenkörner von *C. Cyperassias* enthalten 26 Proc. fettes Oel[6]).

E. hyberna. Deren Samen geben an Aether 44 Proc. fettes gelbes Oel ab, welches einen angenehmen nicht scharfen Geschmack zeigt[6]).

E. Lathyris. Die Samen derselben liefern 43,75 Proc. fettes Oel von 0,926 spec. Gewicht bei 15°[7]). Dasselbe erstarrt bei — 11°[8]).

E. Ipecacuanha. Die als Brechmittel dienende Wurzel dieser Pflanze enthält ausser Kautschuk ölige und wachsartige Substanzen, einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper und Euphorbon, dagegen keine Glykose, bildet aber letztere beim Kochen mit verdünnter Salzsäure[9]).

Euphorbia: [1]) Riegel, Jahrb. f. prakt. Pharm. *6*, S. 165. — [2]) Ref. hat die betreffende Untersuchung noch nicht publicirt. — [3]) Dessaignes, J. pharm [3] *25*, p. 25. — [4]) Stickel, Arch. Pharm. *40*, S. 30. — [5]) Höhn, Ebend. *190*, S. 218. — [6]) Chevallier u. Aubergier, J. chim. méd. *8*, p. 671. — [7]) Cloëz, Bull. soc. chim. [2] *3*, p. 41, 50. — [8]) Soubeiran, J. pharm. [2] *21*, p. 259. — [9]) Dilg, Pharm. J. Trans. [3] *7*, p. 455. — [10]) Flückiger, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. *17*, S. 82. — [11]) Johnston, J. pr. Chem. *26*, S. 145. — [12]) H. Rose, Pogg. Ann. *33*, S. 33; *53*, S. 365. — [13]) Buchn. Repert. *37*, S. 203, 213.

E. resinifera (Berg), im Süden Marroccos am Fusse des Atlas wachsend, liefert das Euphorbium, auch Euphorbiumharz, *Resina* s. *Gummi euphorbii* genannt. Zur Gewinnung dieser Drogue werden in die fleischigen Zweige der Pflanze Einschnitte gemacht, aus welchen dann der Milchsaft hervordringt, welcher an der Luft erhärtet. Gegen Ende des Sommers wird der eingetrocknete Saft gesammelt und dann unter obigem Namen in den Handel gebracht.

Das Euphorbium bildet unregelmässige, oft mehrfach durchlöcherte, gelbliche bis dunkelbraune, mit Stachelspitzen untermischte, linsen- bis bohnengrosse Stücke. Bisweilen sind diese Stücke lose Umhüllungen von Stachelspitzen der cactusartigen Pflanze. Es lässt weder mit dem Mikroskop noch mit dem Polariskop eine besondere Structur erkennen, ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, entwickelt beim Erwärmen Weihrauchgeruch. Es schmeckt intensiv brennend scharf; sein Staub verursacht heftiges Niessen.

Die Zusammensetzung des Euphorbiums wechselt; Berzelius nahm darin drei Harze: α-, β- und γ-Harz an; Buchner und Herberger[13]) nannten das durch Bleizucker aus alkalischer Lösung nicht fällbare Harz Euphorbiin. Nach der neueren Untersuchung von Flückiger[10]) besteht diese Drogue aus 38 Proc. amorphem Harz, 22 Proc. Euphorbon, 18 Proc. Gummi (das durch Bleizuckerlösung gefällt werden kann und beim Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure giebt), 12 Proc. äpfelsauren Salzen und 10 Proc. mineralischen Verbindungen. Nach Anderen enthält es auch Kautschuk[2]) und Pflanzenschleim.

Das amorphe Harz löst sich leicht in kaltem Alkohol, reagirt neutral und besitzt den eigenthümlichen Geschmack des Euphorbiums. Johnston[11]) nimmt dafür die Formel $C_{20}H_{31}O_3$ an, welche durch $C_{20}H_{32}O_3$ zu ersetzen sein dürfte.

Das Euphorbon, von Rose[12]) zuerst dargestellt und als das in kaltem Alkohol schwer lösliche Euphorbiumharz bezeichnet, wurde nach einander von Rose, Dragendorff und Alberti, Flückiger[10]), Hesse[2]) untersucht und von Letzterem nach der Formel $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt gefunden; Flückiger nimmt die Formeln $C_{13}H_{22}O$ und $C_{26}H_{44}O_2$ an.

Das Euphorbon wird dem Euphorbium am besten durch kalten Petroläther entzogen; beim Verdunsten dieser Lösung bleibt ein halbkrystallinischer Rückstand, aus welchem heisser Alkohol Euphorbon und das amorphe Harz aufnimmt, während Kautschuk zurückbleibt. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Euphorbon, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton zu reinigen ist. Flückiger behandelt das Euphorbium erst mit kaltem Alkohol und entzieht dem Ungelösten das Euphorbon mittelst Aether, das nach wiederholtem Umkrystallisiren erst nach dem Kochen mit einer schwachen Lösung von Kaliumpermanganat rein zu erhalten ist.

Das Euphorbon ist geschmacklos, neutral, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Eisessig und Amylalkohol, sowie in Aether, Benzin, Petroläther und Chloroform, aus letzteren Flüssigkeiten in glänzenden, oft federartig gruppirten Nadeln krystallisirend. Von 87proc. Weingeist erfordert 1 Thl. Euphorbon bei 17,5° 59 Thle. zur Lösung. Leicht löst es sich in heissem Alkohol und Aceton und krystallisirt daraus in weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln. Es ist rechtsdrehend; bei $4p$ und 15° giebt es in Chloroform $(\alpha)_D = +\ 18{,}8^0$ und in Aether $(\alpha)_D = +\ 11{,}7^0$ [2]). Es schmilzt bei 106° bis 116° [10]), 113° bis 114° [2]) und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, namentlich beim Erwärmen. Auf Zusatz von wenig Salpetersäure entsteht dann violette Färbung. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sich ausser einer nicht näher untersuchten Säure Oxalsäure. Schmelzende Alkalien scheinen nicht auf das Euphorbon zu wirken. *O. H.*

Euphorbin, Euphorbium, Euphorbon s. Euphorbia.

Euphrasia. Das Kraut*) von *E. officinalis* L. enthält Pflanzensäure, Weinsäure u. a., fettes und ätherisches Oel, eine Gerbsäure von Enz, Euphrastannsäure genannt, nach ihm vielleicht $C_{16}H_{22}O_{10}$.

100 Thle. frisches Kraut geben getrocknet 38 Thle. Rückstand, von welchen Aether 4,4 Thle., Alkohol dann 12,0 und danach Wasser 6,4 Thle. lösten.

Euphyllit. Ein mit schwarzem Turmalin bei Unionville in Pennsylvanien vorkommender optisch zweiaxiger Glimmer, welcher weiss bis blassgrün ist, H. = 3 bis 4 und specif. Gew. = 2,76 bis 3,01 hat, und vor dem Löthrohre mit starkem Leuchten sich aufblätternd an den Kanten schmilzt. Die Blättchen sind nicht

*) Enz, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 8, S. 175.

elastisch biegsam. Nach den Analysen von Smith u. Brush [1]) steht er zwischen Muscovit und Paragonit, wesentlich K_2O und Na_2O enthaltend, wogegen Crooke [2]) und Erni und Garrett [3]) fast keine Alkalien, nur etwas Kalkerde und Magnesia neben Thonerde, Kieselsäure und Wasser fanden, deren Resultate von J. D. Dana [4]) als irrthümliche erklärt werden. *Kt.*

Eupion (von *εὖ*, schön und *πίον*, fett) nannte Reichenbach [5]) einen flüssigen Kohlenwasserstoff, welchen er aus dem bei der trocknen Destillation von Holz, fetten Oelen, Harzen, Kautschuk, Knochen u. s. w. erhaltenen Theer darstellte, und welcher nach ihm in dem leichten Theeröl fertig gebildet enthalten ist. Nach Hess [6]) bildet Eupion sich erst bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die Theeröle.

Reichenbach stellte Eupion aus dem flüchtigen Theeröl von Holztheer oder aus rectificirtem Thieröl (*Oleum animale Dippelii*) dar, welches er mit $^1/_4$ Schwefelsäure schüttelt, dann abnimmt und mit etwas Salpeter versetzt rectificirt, worauf es mit Kalilauge geschüttelt und dann wiederholt mit Kalium behandelt wird, bis dieses nicht mehr verändert wird.

Das so erhaltene Oel ist farblos, von angenehmem Blumengeruch, von 0,65 specif. Gewicht bei 20^0, bei 47^0 siedend und unzersetzt destillirend (zuerst hatte Reichenbach Eupion als eine Flüssigkeit von 0,74 specif. Gewicht, bei 169^0 siedend, beschrieben); das Oel dehnt sich beim Erwärmen sehr stark aus, 100 Vol. von 20^0 geben 104,5 Vol. bei 47^0. Es wird durch Kalium, sowie durch Alkalien und durch Schwefelsäure nicht verändert; Chlor und Brom verbinden sich damit.

Das Reichenbach'sche Eupion ist kein bestimmtes chemisches Individuum; das flüchtigere Eupion soll hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff C_5H_{12} enthalten, vielleicht identisch mit dem Amylwasserstoff [7]) (s. Bd. I, S. 444). *Fg.*

Eupitton nennt Liebermann [8]) einen von Grätzel aus Buchenholztheer erhaltenen Farbstoff, der in orangefarbenen Nadeln krystallisirt, die sich in Alkohol lösen und beim Befeuchten mit starken Mineralsäuren tief dunkel und goldglänzend werden; Salzsäure und Schwefelsäurehydrat lösen den Farbstoff mit rother Farbe, die Lösung in Schwefelsäure wird beim Erwärmen schön blau. Der Farbstoff löst sich in fixen Alkalien mit purpurner, in Ammoniak mit blauer Farbe; bei Zusatz von Salzen oder beim Einleiten von Kohlensäure bilden sich blaue Niederschläge, die in reinem Wasser löslich sind; die alkalischen Lösungen geben mit den Salzen von Kalk, Baryt, Magnesia und Zinn blaue oft prächtig goldglänzende Niederschläge. Diese Salze bilden vielleicht die von Reichenbach [9]) als Pittakal beschriebene Substanz [10]). *Fg.*

Eupyrchroit s. Apatit.

Euralit, Spalten in Gabbro im Kirchspiele Eura in Finnland ausfüllend, scheinbar dicht, doch aus rundlichen radial faserigen Aggregaten zusammengesetzt, daher beim Zerschlagen sich in prismatische Absonderungsstücke zertheilend, schwarz bis dunkelgrün. H. = 2,5; specif. Gewicht = 2,62. Vor dem Löthrohre ziemlich leicht zu magnetischer Kugel schmelzbar, in Salzsäure auflöslich. J. Wiik [11]) fand 33,68 Kieselsäure, 12,15 Thonerde, 6,80 Eisenoxyd, 15,66 Eisenoxydul, 17,92 Magnesia, 1,34 Kalkerde und 11,49 Wasser. *Kt.*

Eusynchit aus der Gegend von Freiburg in Baden, unweit des Haldenwirthshauses bei Horben, auf Quarz, stalaktitisch traubig, im Innern radialfaserig, gelblichroth bis graulichgelb, wachsglänzend, schwach kantendurchscheinend, Strich blassgelb. H. = 3,5; spec. Gew. = 5,3 bis 5,6. Vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmelzbar zu bleigrauer Kugel, aus welcher Blei reducirt wird, mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme gelbes, in der Reductionsflamme grünes Glas, in Salzsäure unter Bildung von Chlorsilber, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd. Von Nessler [12]) für eine Verbindung von VO_3 und VO_2 mit PbO gehalten, später von C. Czudnowicz [13]) und von C. Rammelsberg [14]) zinkhaltig befunden, so dass etwa die

---

[1]) Sill. Am. J. [2] *15*, p. 209. — [2]) Ebend. [2] *8*, p. 381. — [3]) Liebig-Kopp's Jahresber. 1850, S. 729. — [4]) Dessen Syst. of Min. 5. Aufl. S. 488. — [5]) Jahresber. Berz. *12*, S. 309; *15*, S. 400; J. pr. Chem. *1*, S. 377; Ann. Ch. Pharm. *13*, S. 217; vgl. Völckel, Pogg. Ann. *82*, S. 496. — [6]) Ann. Ch. Pharm. *23*, S. 247; Pogg. Ann. *36*, S. 417. — [7]) Frankland, Ann. Ch. Pharm. *74*, S. 57. — [8]) Dt. chem. Ges. 1876, S. 334. — [9]) Jahresber. Berz. *14*, S. 358. — [10]) Nach der neuesten Mittheilung (Dt. chem. Ges. 1878, S. 1455) von A. W. Hofmann ist das Eupitton oder die Eupittonsäure = $C_{25}H_{26}O_9$, wahrscheinlich eine sechsfach-methoxylirte Rosolsäure = $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$. — [11]) N. Jahrb. f. Min. 1869, S. 357. — [12]) N. Jahrb. f. Min. 1855, S. 570. — [13]) Pogg. Ann. *120*, S. 26. — [14]) J. pr. Chem. *91*, S. 413.

Hälfte des Bleioxyds durch Zinkoxyd ersetzt wird und das Mineral dem Dechenit nahe steht, sich aber durch den Mangel an Arsensäure unterscheidet, indem von C. Rammelsberg nur 0,50 neben 1,14 Phosphorsäure gefunden wurden. *Kt.*

Euthiochronsäure, Zersetzungsproduct des Chinons (s. Bd. II, S. 571).

Eutomit wurde das Tellurwismuth von Deutsch-Pilsen in Ungarn genannt.

Eutomzeolith ist Laumontit.

Euxanthinsäure, Purreesäure oder Porrissäure. Eine eigenthümliche im Purree vorkommende Säure; von Erdmann[1]) und von Stenhouse[2]) fast gleichzeitig dargestellt und untersucht; Formel nach Laurent[3]) und Erdmann $C_{21}H_{18}O_{11}$.

Das Purree kommt aus Ostindien und China in kugeligen etwa 100 bis 120 g schweren Massen nach Europa, die aussen braun, innen schön gelb sind. Es soll durch Abdampfen eines mit Magnesia gemengten Pflanzensaftes dargestellt werden; früher wurde es als eingetrockneter Harn von Kameelen, Büffeln oder Elephanten bezeichnet; oder als Bodensatz vom Harn dieser Thiere nach dem Genuss gewisser Früchte (z. B. von *Mangostana mangifer*); es ist auch behauptet, dass es ein Darmstein oder Gallenstein sei.

Das Purree dient zur Darstellung der *Jaune indien* oder *Indian-Yellow*, einer Farbe, welche in der Oelmalerei besonders geschätzt und oft anderen gelben Farben vorgezogen wird; Erdmann fand in 100 Thln. der Farbe 46 Magnesia; Wagner 34,3 Thonerde und 13,4 Magnesia.

Das Purree enthält hauptsächlich Euxanthinsäure und Magnesia; um die Säure abzuscheiden, wird die Masse mit Wasser ausgekocht, und der ungelöste Rückstand mit verdünnter Salzsäure erhitzt; aus dem Filtrat krystallisirt Euxanthinsäure, die dann mit kaltem Wasser abgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Zur vollständigen Reinigung wird die Säure in wässerigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak versetzt, und das abgeschiedene euxanthinsaure Salz mit gelöstem kohlensauren Ammoniak abgewaschen, bis die Flüssigkeit ungefärbt abfliesst; aus der Lösung des so erhaltenen reinen Salzes in heissem Wasser krystallisirt nach Zusatz von Salzsäure die Euxanthinsäure[1]). Auch durch Lösen des Purree in Wasser und Essigsäure, Fällen der Lösung mit Bleiacetat, Zersetzen des ausgewaschenen in Wasser vertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Ausziehen mit kochendem Alkohol[2]) wird die Säure rein erhalten.

Die Euxanthinsäure bildet gelblichweisse glänzende geruchlose Nadeln oder Blättchen, die anfangs süsslich, hernach bitter schmecken; sie enthalten Krystallwasser, aus Wasser abgeschieden 3 At. H_2O, aus Alkohol krystallisirt 1 At. H_2O; sie lösen sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, reichlich in siedendem Weingeist oder Aether. Bei 130° verlieren die Krystalle alles Wasser, vorsichtig stärker erhitzt zersetzt die Säure sich unter Bildung von Euxanthon (s. S. 176) und Hydrochinon. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte (s. S. 175); bei Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte bildet sich Nitroeuxanthinsäure (s. S. 175); beim Erhitzen damit bilden sich Zersetzungsproducte, Kokkinonsäure, Trinitroresorcin (Oxypikrinsäure) und Oxalsäure.

Euxanthinsäure löst sich in kaltem Schwefelsäurehydrat; nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von Euxanthon; die Mutterlauge enthält dann Hamathionsäure (s. S. 100) nach Schmid auch Zucker (?).

Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt giebt Euxanthinsäure Ameisensäure; bei Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure bildet sich Euxanthon. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Wasser scharlachroth, bei Zusatz von Säure scheidet sich ein Harz ab.

Euxanthinsäure verbindet sich direct mit Basen und zersetzt die kohlensauren Salze; die euxanthinsauren Salze sind $= C_{21}H_{17}O_{11}.M$; die Alkalisalze lösen sich mit gelber Farbe in Wasser. Beim Zusatz von Kali- oder Ammoniakbicarbonat scheiden sich diese Salze krystallinisch ab; aus der Lösung in heisser Kalilauge scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Euxanthinsäure als amorphe halbflüssige Masse ab, welche erst nach einiger Zeit fest wird. Aus den Alkalisalzen werden durch doppelte Zersetzung die anderen euxanthinsauren Salze dargestellt. Beim Erhitzen der Salze entweichen Dämpfe von Euxanthon.

Ammoniaksalz $C_{21}H_{17}O_{11}.NH_4$ bildet hellgelbe glänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen.

Euxanthinsäure: [1]) J. pr. Chem. *33*, S. 190; *37*, S. 385; *71*, S. 195. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *51*, S. 425. — [3]) Laurent, Jahresber. d. Chem. 1849, S. 457.

Bleisalz, neutrales $(C_{21}H_{17}O_{11})_2.Pb$ ist ein gelber flockiger in Wasser wenig löslicher Niederschlag. Das basische Salz $(C_{21}H_{17}O_{11})_2.Pb + PbO$ ist ein gelber Niederschlag.

Kalisalz $C_{21}H_{17}O_{11}.K + \frac{1}{2} H_2O$ bildet hellgelbe Krystallschuppen.

Magnesiumsalz. Das Ammoniaksalz fällt neutrale Magnesiasalze nicht; in einer ammoniakalischen Lösung von Chlormagnesium und Salmiak bringt es einen gelben Niederschlag hervor, der sich in siedendem Wasser löst; beim Erkalten scheidet sich dann basisches Salz $(C_{21}H_{17}O_{11})_2.Mg + MgO + 4H_2O$ als eine rothgelbe Gallerte ab, welche sich beim Stehen in ein glänzendes krystallinisches Pulver verwandelt.

Dieses Salz scheint den Hauptbestandtheil von *Jaune indien* zu bilden, das reine Salz ist aber viel schöner gelb als die gelbe Farbe des Handels.

Silbersalz $C_{21}H_{17}O_{11}.Ag$ ist ein gelatinöser gelblicher Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist und sich am Licht braun färbt.

Die euxanthinsauren Alkalien fällen die meisten Erdalkali- und Metallsalze; die gelatinösen Niederschläge sind in der Mutterlauge nicht löslich, lösen sich aber meistens etwas in reinem Wasser. Baryt- und Kalksalz sind gelbe gelatinöse Niederschläge, die aus der Lösung in kochendem Wasser sich krystallinisch abscheiden.

Das Eisenoxydsalz ist schwärzlichgrün, das Oxydulsalz weiss, färbt sich aber rasch an der Luft grün. Kupfersalz bildet eine gelbe dicke Gallerte; die Salze von Mangan, Nickel und Zink werden gelb gefällt; Quecksilberchlorid giebt erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag.

Substitutionsproducte.

Dibromeuxanthinsäure $C_{21}H_{16}Br_2O_{11}$ bildet sich beim Schütteln von Brom mit wässeriger Euxanthinsäure, Abwaschen des pulverigen Products mit Wasser und Alkohol, und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol; sie scheidet sich hier in goldgelben mikroskopischen Krystallen ab; beim Abdampfen der Mutterlauge bleibt die bromirte Säure amorph zurück; letztere ist leichter löslich in Alkohol als die krystallisirte Säure. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure bilden sich die analogen Producte wie aus Euxanthinsäure, Dibromeuxanthon (s. S. 176) und eine bromirte Sulfosäure.

Die Salze der Dibromeuxanthinsäure sind weiss gallertartig, und werden beim Stehen zum Theil krystallinisch.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser löslich; kohlensaures Ammoniak scheidet es aus der concentrirten Lösung gallertartig ab; mit doppelt-kohlensaurem Kali bildet es einen gelben käsigen Niederschlag, der sich aus der Lösung in heissem Wasser breiartig abscheidet, beim Stehen aber krystallinisch wird. Das Ammoniaksalz giebt mit den Salzen von Baryt, Blei, Magnesia und Kupfer gelbe gallertartige Niederschläge.

Dichloreuxanthinsäure $C_{21}H_{16}Cl_2O_{11}$ bildet sich bei Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheilte Euxanthinsäure, und wird aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet gelbe goldglänzende Blättchen, die in Wasser unlöslich sind, sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol lösen. Ueberschüssiges Chlor zersetzt die Dichloreuxanthinsäure, es bildet sich ein in Alkohol lösliches gelbes Pulver, welches sich in Ammoniak mit brauner Farbe löst. Schwefelsäure zersetzt Dichloreuxanthinsäure analog wie Euxanthinsäure, wobei sich Dichloreuxanthon (s. S. 176) bildet.

Die Lösung der Dichloreuxanthinsäure in Ammoniak gerinnt auf Zusatz von reinem oder kohlensaurem Ammoniak gallertartig. Wie das Ammoniaksalz gegen Ammoniak verhalten sich die Kali- und Natronsalze gegen kohlensaure fixe Alkalien. Die Lösungen der Alkalisalze geben mit den Salzen der Erdalkalien und der schweren Metalle gelbe oder röthliche gallertartige Niederschläge.

Nitroeuxanthinsäure $C_{21}H_{17}(NO_2)O_{11}$. Kalte Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. verwandelt beim Stehen die Euxanthinsäure in eine körnig krystallinische Masse, welche nach dem Abwaschen mit Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Sie ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Die Salze sind gelb meistens gallertartig, beim Erhitzen verpuffen sie schwach. Die gesättigte Lösung der Säure in heissem wässerigen, reinem oder kohlensaurem Ammoniak erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, die beim Stehen dichter und krystallinisch wird. Das Kalisalz verhält sich in der gleichen Weise. Die Lösung der Alkalisalze wird durch die Salze von Baryt, Kalk, Kupfer, Nickel und Silber gefällt, die gelben gallertartigen Niederschläge lösen sich beim Auswaschen mit viel Wasser. Das Bleisalz $[C_{21}H_{15}(NO_2)O_{11}]_2.Pb$ ist ein citrongelber Niederschlag. Das Eisenoxydsalz ist ein hellbrauner, das Eisenoxydulsalz ein rothbrauner Niederschlag.

Anhang.

Kokkinonsäure[1]) (vielleicht $C_6H_3NO_2.O_3$)? bildet sich beim Erwärmen von Euxanthinsäure oder Nitroeuxanthinsäure mit Salpetersäure von 1,31 spec. Gew., und scheidet sich beim Erkalten in gelben Krystallkörnern ab, die bei fortgesetztem Erhitzen mit Salpetersäure Trinitroresorcin geben. Die Kokkinonsäure bildet mit Basen scharlachrothe Salze; das Ammoniaksalz ist in überschüssigem kohlensauren Ammoniak löslich; das Kalisalz in kohlensaurem Kali unlöslich.

Die Analysen der Kokkinonsäure lassen die Zusammensetzung derselben zweifelhaft, und es ist zu vermuthen, dass die sogenannte Kokkinonsäure ein Gemenge von Nitrosäuren ist.

Hamathionsäure ($C_{14}H_{14}O_{12}SO_3$?). Die beim Auflösen von Euxanthinsäure in Schwefelsäure nach Abscheidung von Euxanthon bleibende Mutterlauge giebt, mit Blei- oder Bariumcarbonat gesättigt, hamathionsaures Salz, aus welchem die freie Säure abgeschieden und im Vacuum abgedampft als Syrup erhalten wird; sie löst sich in Wasser, beim Kochen damit bildet sich freie Schwefelsäure. Die Salze sind löslich und amorph. Die Lösungen der Alkalisalze werden beim Stehen an der Luft braun und enthalten dann Schwefelsäure. *Fg.*

Euxanthon, Purrenon oder Porron. Von Erdmann[1]) und Stenhouse[2]) dargestellt und untersucht, $C_{13}H_8O_4$[3]). Es bildet sich beim Erhitzen der Euxanthinsäure mit Schwefelsäure neben Hamathionsäure (s. oben), sowie beim Erhitzen der freien Säure oder ihres Baryt- oder Bleisalzes für sich. Wenn die Säure auf 160° bis 180° erhitzt wird, so entweicht Kohlensäure und Wasser, beim Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak bleibt Euxanthon zurück, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das Euxanthon bildet glänzende blassgelbe Nadeln oder Blättchen; es ist wenig löslich in Wasser, in kaltem Alkohol oder Aether; es löst sich reichlich in siedendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten. Es sublimirt vorsichtig erhitzt grösstentheils unzersetzt. Es löst sich in wässerigen Alkalien, ohne sich damit zu verbinden. Durch Natriumamalgam wird es schwierig reducirt; auf Zusatz von Säure fällt ein weisser Körper nieder, der sich an der Luft violett färbt[3])[4]). Beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet sich ein halbfester Kohlenwasserstoff[3]).

Brom- und Chlorderivate des Euxanthons sind nicht direct aus diesem, sondern aus Brom- und Chloreuxanthinsäure durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten; Dibromeuxanthon $C_{13}H_6Br_2O_4$ als ein pulveriger Körper; Dichloreuxanthon $C_{13}H_6Cl_2O_4$ in gelben federartigen Krystallen. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon bildet sich Porphyrinsäure, Oxyporphyrinsäure, und zuletzt Triresorcin und Oxalsäure. Beim Schmelzen von Euxanthon mit Kalihydrat bildet sich Euxanthonsäure und zuletzt Hydrochinon.

Porphyrinsäure $C_{13}H_6(NO_2)_3O_4$ nach Erdmann, vielleicht Trinitroeuxanthon $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$ bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon in der Kälte, und scheidet sich auf Zusatz von Wasser ab; es wird aus heissem Alkohol in röthlichgelben Krystallen erhalten, die sich ein wenig in reinem Wasser lösen, in verdünnter Salpetersäure aber unlöslich sind. Die Salze sind roth, sie verpuffen beim Erhitzen.

Das Ammoniaksalz $C_{13}H_4(NO_2)_3O_4.NH_4$ löst sich wenig in Wasser, durch gelöstes kohlensaures Ammoniak wird es gefällt. Beim Trocknen bei 130° verliert es Ammoniak und giebt dann beim Umkrystallisiren hellrothe federartige Krystalle eines sauren Salzes: $[C_{13}H_4(NO_2)_3O_4]_2.HNH_4$.

Durch Fällen werden aus dem Ammoniaksalz Baryt-, Kalk- und Bleisalz der Porphyrinsäure als rothe in vielem Wasser lösliche Niederschläge erhalten; das Kupfersalz bildet schwarzrothe Flocken, welche beim Erhitzen mit der Flüssigkeit krystallinisch werden. Durch Fällen mit Silbersalz wird aus dem neutralen Ammoniaksalz ein rother flockiger Niederschlag, aus dem sauren Ammoniaksalz ein in hell bronzegelben Blättchen krystallisirendes Silbersalz erhalten.

Beim weiteren Erhitzen von Porphyrinsäure mit Salpetersäure bildet sich Oxyporphyrinsäure $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$ nach Erdmann, die sich in der Zusammensetzung also nicht von der Porphyrinsäure unterscheidet, und vielleicht selbst damit identisch ist. Sie bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, und giebt mit den Basen rothe Salze, die beim Erhitzen verpuffen. Das Ammoniaksalz ist dunkel-

---

Euxanthon: [1]) J. pr. Chem. *33*, S. 190; *37*, S. 385; *71*, S. 195. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *51*, S. 425. — [3]) Baeyer, Dt. chem. Ges. 1869, S. 354; Ann. Ch. Pharm. *155*, S. 257.

roth krystallinisch, es verliert beim Erhitzen kein Ammoniak, und löst sich auch in kohlensaurem Ammoniak. Auch das Kalisalz löst sich in wässerigem Kalibicarbonat.

Euxanthonsäure[3]) $C_{13}H_{10}O_5$, von Baeyer dargestellt, bildet sich beim Schmelzen von Euxanthon mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in Warzen oder gelben Nadeln, die sich leichter in Wasser lösen als Euxanthon. Beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht die Säure wieder in Euxanthon über. Eisenchlorid färbt Euxanthonsäure roth. Sie hat nur schwach saure Eigenschaften; sie fällt Bleiessig röthlichgelb. Beim stärkeren Erhitzen mit Kalihydrat bildet sich Hydrochinon.

Nach Salzmann und Wichelhaus[1]) ist das Euxanthon ein Carboneïn des Hydrochinons. Bei der Reduction von Euxanthon mit Natriumamalgam bilden sich weisse Flocken, die in Alkohol und Chloroform mit rother Farbe löslich, in Wasser, Aether und Benzol unlöslich sind, an der Luft bald schwarzviolett werden, und überschüssiges Schwefelsäurehydrat schön und intensiv fuchsinroth färben, so dass selbst Spuren von Euxanthon nach der Reduction diese Erscheinung noch deutlich erkennen lassen. Mit Phosphorperchlorid bildet das Reductionsproduct einen dunkel gefärbten pulverigen Körper; mit Acetylchlorür ein röthliches amorphes Pulver.

Bei der Reduction von Euxanthon mittelst Zinkstaub in der Glühhitze bildet sich neben Phenol und Benzol ein Sublimat, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol Carbodiphenylen $C_{13}H_8O = CO(C_6H_4)_2$ giebt; es bildet blendend weisse Krystalle, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen, bei 99° schmelzen und bei nahe 310° sieden, die Dampfdichte ist zu 6,15 gefunden (berechnet 6,22 oder 90,0). Bei der Oxydation mit Permanganatlösung bildet sich Carbodiphenylenoxyd $C_{13}H_8O_2 = CO(C_6H_4)_2O$, welches in weissen Nadeln krystallisirt, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen, und bei 170° schmelzen. Natriumamalgam oder schweflige Säure wirken auf diesen Körper nicht ein; beim Erhitzen mit Phosphorperchlorid bildet sich ein chlorhaltendes Product, welches aber beim Kochen mit Wasser wieder Carbodiphenylenoxyd giebt.

Bei Einwirkung von wässerigem Brom auf Carbodiphenylen bilden sich zwei durch Chloroform trennbare Substitutionsproducte: $C_{13}H_2Br_6O$ citrongelbe rhombische Tafeln, die schwerer löslich sind in Chloroform, sich bei 220° bis 230° schwärzen und bei 280° noch nicht schmelzen; und $C_{13}HBr_7O$ hellgelbe schiefe Prismen, welche sich in Chloroform leichter lösen, auch in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig in Alkohol und nicht in Wasser löslich sind; bei 130° dunkler werden und bei 136° schmelzen.

Durch Auflösen des Carbodiphenylens oder des Carbodiphenylenoxyds in rauchender Salpetersäure und Eingiessen in kaltes Wasser wird eine Dinitroverbindung $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$ erhalten, welche aus Benzol in durchsichtigen fast farblosen Blättchen krystallisrt, die bei 260° schmelzen.

Beim Erhitzen von Euxanthon mit Acetylchlorid auf 100°, oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° bildet sich Diacetyleuxanthon $= C_{13}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, welches nach dem Reinigen, Behandeln mit Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol in durchsichtigen schwach gelben Prismen krystallisirt, die in Alkohol, Chloroform löslich sind, sich wenig in Aether und nicht in Alkohol lösen, und bei 185° schmelzen. *Fg.*

Euxenit, orthorhombisch, selten krystallisirt, Quer- und Längsflächen mit ∞P (mit den brachydiagonalen Kanten = 126°), einer Pyramide, einem Querdoma, dessen Endkanten = 51° sind und andere Gestalten; gewöhnlich derb. Spaltungsflächen nicht sichtbar, Bruch muschelig bis uneben. Bräunlichschwarz, zwischen metallisch- und wachsglänzend, in feinen Splittern röthlichbraun durchscheinend, hat röthlichbraunen Strich. H. = 6,5 und specif. Gew. = 4,6 bis 5,0. Giebt im Kolben erhitzt etwas Wasser und wird gelblichbraun, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, in Säuren unlöslich. Nach den Analysen des von Jölster im Bergenstift und Tvedestrand[1]), Alvoë und Tromoë bei Arendal[2]), von Mörefjar bei Näskilen[3]), von Eydland bei Lindesnäs[4]) und von Hiteroë bei Fleckefjord in Lister in Norwegen[5]) eine Verbindung der Titan- und Niobsäure mit verschiedenen

Euxenit: [1]) Scheerer, Pogg. Ann. *50*, S. 149; *72*, S. 566. — [2]) Forbes u. Dahl, Edinb. n. phil. Journ. [2] *1*, S. 62; Strecker, J. pr. Chem. *64*, S. 384; Chydenius, Bull. soc. chim. [2] *6*, p. 433; C. Rammelsberg, Dess. Handb. d. Mineralchem. 2. Aufl. S. 369. — [3]) C. Rammelsberg, Ebend. — [4]) Derselbe a. a. O. und Behrend, Zeitschr. Dt. geol. Ges. 1869, S. 561. — [5]) C. John, Pogg. Ann. *144*, S. 595.

Basen, wie Yttererde, Erbinerde, Cer-, Uran-, Eisenoxydul, Kalkerde, wenig Wasser, nach C. Rammelsberg $3RO$, $1TiO_2$, $1Nb_2O_5$ und $1H_2O$. *Kt.*

Euzeolith syn. Stilbit.

Evansit vom Berge Zeleznik unweit Szirk im Gömörer Comitat in Ungarn, auf Brauneisenerz, amorph, stalaktitisch traubig bis nierenförmig mit unvollkommen muscheligem Bruche, farblos, milch- und gelblichweiss, glas- bis wachsartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, spröde, hat H. = 3,5 bis 4,0 und spec. Gew. = 1,82 bis 2,10. Decrepitirt im Kolben erhitzt und zerfällt zu weissem Pulver. Vor dem Löthrohre unschmelzbar. D. Forbes[1]) fand 39,95 Wasser, 19,05 Phosphorsäure, 39,31 Thonerde, 1,41 Kieselsäure und Spuren von Eisen. *Kt.*

Evernia. *E. seu Parmelia prunastri* enthält Flechtensäure; nach Heldt und Rochleder[2]) Lecanorsäure; nach Stenhouse Evernsäure (s. unten) und Usninsäure; nach Hesse enthält sie auch Oxalsäure.

Everniin. Eine in *Evernia prunastri* vorkommende den Zuckerarten sich anschliessende Substanz; nach Stüde[3]) $C_6H_{14}O_7$. Sie wird durch Ausziehen der Flechte mit kalter verdünnter Natronlauge und Fällen mit Alkohol erhalten, durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle, und Ausziehen mit Alkohol und Aether gereinigt. Everniin ist ein gelblichweisses amorphes Pulver, in kaltem Wasser aufquillend, in warmem Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Es löst sich auch in verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Es hat die Eigenschaft Schwefelblei (durch Kali abscheidbar) und Bleisulfat zu lösen. Beim Erhitzen mit Säuren bildet sich Glykose. *Fg.*

Everninsäure, Evernesinsäure, durch Kochen von Evernsäure mit Barytwasser erhalten, ist nach Stenhouse[4]) $C_9H_{10}O_4$. Die Säure ist nach Mentschutkin[5]) vielleicht mit Erythrit verbunden in Beta-Pikroerythrin (s. S. 70); sie bildet kleine farblose der Benzoësäure ähnliche Krystalle, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Die Säure schmilzt bei 157°, stärker erhitzt wird sie zersetzt, wobei sich auch ein weisses Sublimat bildet. Eisenchlorid färbt die gelöste Säure violett; beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird sie verkohlt; bei Einwirkung von starker Salpetersäure in gelinder Wärme bilden sich Evernitinsäure (s. unten), Oxalsäure und andere nicht näher untersuchte Producte. Die ammoniakalische Lösung der Everninsäure färbt sich an der Luft nicht; mit Kalilauge gekocht giebt sie nicht Orceïn.

Das Barytsalz der Everninsäure $(C_9H_9O_4)_2.Ba + 2H_2O$ bildet feine Prismen, die in schwachem Spiritus löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Das Silbersalz $C_9H_9O_4.Ag$ wird als weisser Niederschlag erhalten.

Die Aethylverbindung der Everninsäure $C_9H_9O_4.C_2H_5$ bildet sich neben Orcin aus Evernsäure beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Kalihydrat. Der Aether bildet farblose geruch- und geschmacklose Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und bei 56° schmelzen. Der Aether löst sich in kaustischem Kali ohne sich zu zersetzen. *Fg.*

Evernitinsäure, Nitrosäure, von Hesse[6]) (1861) dargestellt, $C_9H_8(NO_2)_2O_4$ oder wahrscheinlich $C_9H_9(NO_2)_3O_2$. Wird durch Erwärmen von 1 Thl. Everninsäure mit 10 Thln. starker Salpetersäure, Darstellung des Natronsalzes und Zersetzen desselben mit Salpetersäure erhalten. Die Evernitinsäure bildet blassgelbe Prismen, oder ein weisses krystallinisches Pulver; sie löst sich wenig in kaltem (in etwa 1000 Thln. bei 20° bis 25°), leichter in heissem Wasser, aus dieser Lösung scheidet die Säure sich in Oeltropfen ab, die beim Stehen krystallinisch erstarren. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether; die Lösungen sind sauer und färben die Haut gelb; sie schmilzt bei höherer Temperatur, und verkohlt stärker erhitzt.

Die Salze lassen sich direct erhalten; sie verpuffen beim Erhitzen. Das Barytsalz scheidet sich beim Versetzen des Natronsalzes mit Essigsäure und Chlorbarium in bräunlichgelben Nadeln ab. Aehnlich wird Bleisalz erhalten. Das Kalisalz wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge nach dem Neutralisiren mit Kohlensäure in orangerothen Krystallnadeln $C_9H_7(NO_2)_3O_2.K_2 + 2H_2O$ erhalten, sie lösen sich in Wasser oder Alkohol mit gelber Farbe und Verpuffen beim Erhitzen. *Fg.*

---

[1]) J. pr. Chem. *95*, S. 316. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *48*, S. 2. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 241. — [4]) Ann. Ch. Pharm. *68*, S. 86. — [5]) Bull. soc. chim. [2] *2*, p. 424. — [6]) Ann. Ch. Pharm. *117*, S. 300.

Evernsäure. Eine Flechtensäure, von Stenhouse[1]) (1848) aus *Evernia prunastri* dargestellt; Formel $C_{17}H_{16}O_7$; der Lecanorsäure homolog. Die Säure wird erhalten durch Ausziehen der Flechte mit Kalkmilch und Wasser, Fällen der Lösung durch Säure, und Ausziehen des getrockneten Niederschlages mit heissem wässerigen Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Die Evernsäure bildet kleine farblose Krystallnadeln, diese sind geruchlos, unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 164°, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und bildet Orcin, Kohlensäure und empyreumatische Producte. Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich an der Luft dunkelroth. Die wässerige Lösung der Evernsäure wird durch Chlorkalk gelblich gefärbt. Bei Zusatz von trocknem Brom zur Säure bildet sich Tetrabromevernsäure $C_{17}H_{12}Br_4O_7$, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt kleine farblose Prismen bildet, die unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether sind, und bei 161° schmelzen. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien spaltet sich Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ unter Aufnahme von H_2O in Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ und Orsellinsäure $C_8H_8O_4$; beim Kochen von Evernsäure bilden sich die Aether der beiden Säuren.

Von den evernsauren Salzen ist nur das Barytsalz $(C_{17}H_{15}O_7)_2 . Ba + H_2O$ und das Kalisalz $C_{17}H_{15}O_7 . K$ dargestellt, beide bilden kleine glänzende Krystalle, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in schwachem Spiritus lösen. *Fg.*

Evonymus, *E. europaeus* L. Das Holz des Spindelbaumes ist leicht, und wird häufig als Kohle zu Schiesspulver genommen. Aus der Cambialschicht der dickeren Zweige wird Dulcit (Evonymit von Kubel s. Bd. II, S. 1031) gewonnen. Die rothen Samenkapseln sollen Traubenzucker, Cerin, Gerbsäure, Citronsäure etc. enthalten und salatartig schmecken. Die gelbe Samenhülle enthält Farbstoff und fettes Oel; die Samenkerne enthalten etwas Harz und 28,1 Proc. fettes Oel, Spindelbaumsamenöl, *Huile de fusain*, es ist dickflüssig, rothbraun, in dünnen Schichten gelb, hat widrigen Geruch und kratzenden Geschmack, 0,938 specif. Gewicht, es gesteht bei — 15°, mit dem Fett scheidet sich dann rother Farbstoff aus, der beim vorsichtigen Schmelzen des Fettes in rothen Körnern zurückbleibt. Das Oel enthält auch ein bitteres Harz, Evonymin von Riederer[2]); beim Verseifen giebt es neben Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure auch Essigsäure und Benzoësäure[3]). Das Spindelbaumöl wird als Lampenöl benutzt, zuweilen auch als Mittel gegen Ungeziefer in Haaren von Menschen und Thieren, und auch als Mittel bei Wunden angewendet. *Fg.*

Excremente*). Die Darmausleerungen bestehen im Allgemeinen aus den unverdauten und unverdaulichen Ueberresten der genossenen Nahrungsmittel, aus den Secreten, welche die Schleimhaut und die drüsigen mit dem Darmrohr in Communication stehenden Organe liefern, endlich aus Zersetzungsproducten beider.

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. *68*, S. 83; *155*, S. 50. — [2]) Rep. Pharm. *14*, S. 1; vgl. Grundner, Ebend. *97*, S. 315. — [3]) Schweizer, J. pr. Chem. *53*, S. 437.

*) Berzelius, Lehrb. d. Chem. *9*, 4. Aufl. S. 340 bis 349. — Lehmann, Zoochemie 1858, S. 103 bis 108 u. S. 425 bis 428. — L. Wehsarg, Mikroskop. und chem. Unters. der Fäces gesunder erwachsener Menschen. Dissert. Giessen 1853. — J. Ihring, Mikroskop. chem. Unters. menschlicher Fäces unter verschiedenen path. Verhältn. Dissert. Giessen 1852. — W. Marcet, Phil. Transact. 1854, p. 265. — Derselbe, Ann. ch. phys. [3] *59*, p. 91 bis 98. — F. Hoppe, Arch. f. path. Anat. *10*, S. 144. — Hermann, De rationibus dosium Calomellis. Dissert. Havniae 1839. — Merklein, Ueber die grünen Stühle nach dem Gebrauche des Calomels. Dissert. München 1842. — Kersten, Walther's u. Ammon's J. f. Chir. *3*, S. 180. — Laveran und Millon, Ann. ch. phys. [3] *22*, p. 135. — H. Wagner, De effectu Natri sulfurici. Dissert. Dorpati 1853 u. Arch. f. phys. Heilkunde *12*, S. 93. — H. Aubert, Zeitschr. f. rat. Medicin. (N. F.) *2*, S. 225. — Porter, Ann. Ch. Pharm. *71*, S. 109. — Fleitmann, Pogg. Ann. *76*, S. 356. — J. R. Rogers, Ann. Ch. Pharm. *65*, S. 85. — Morin, Berz. Thierchem. S. 348. — Braconnot, Ebend. S. 350. — Derselbe, J. chim. méd. 1837, p. 428. — Cap u. Henry, J. Pharm. 1840, S. 22. — Brugnatelli, Ann. chim. *96*, p. 55. — J. Fl. Heller, Arch. f. phys. Chem. 1844, S. 132. — Péligot, Compt. rend. *333*, p. 490; *34*, p. 278; Ann. ch. phys. [3] *58*, p. 83. — Enz, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 1855, *4*, S. 321. — W. Wicke, Ann. Ch. Pharm. *97*, S. 348. — Gorup-Besanez u. Fr. Will, Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 117. — Popp, Ann. Ch. Pharm. *155*, S. 351. — Derselbe, Ebend. *158*, S. 115. — H. Wegscheider, Ueber die normale Verdauung bei Säuglingen. Dissert. Strassburg 1875. — Brieger, Dt. chem. Ges. (1877) *10*, S. 1027. — Derselbe, J. pr. Chem. [2] *17*, S. 124. — Nencki, Ebend. S. 97. — Secretan, Arch. des scienc. de la biblioth. universelle. Genève 1876, Février.

An chemischen Bestandtheilen hat man in den menschlichen Excrementen folgende nachgewiesen: Eiweisskörper in geringer Menge und nicht constant, Fette, Kalk- und Magnesiaseifen, Excretin (s. d.), Excretolinsäure, Cholesterin, Indol, Phenol, Skatol, flüchtige Fettsäuren, worunter normale Buttersäure und Isobuttersäure, Essigsäure, Valeriansäure und Capronsäure, dann Milchsäure (alle diese Säuren ganz oder zum Theil an Basen gebunden), Traubenzucker (nicht constant), gallensaure (tauro- und glycocholsaure) Salze nur dann, wenn die Speisen den Darmcanal rasch durchlaufen, wie bei katarrhalischen Diarrhoeen, und nach Gebrauche von Laxanzen, Gallenpigmente (meist verändert), die Zersetzungsproducte der Gallensäuren: Cholsäure, Choloidinsäure, Dislysin und Taurin, endlich Urobilin und anorganische Salze, worunter wenig in Wasser lösliche, dagegen reichlich Erdphosphate und Ammonium-Magnesiumphosphat, letzteres in wohlausgebildeten mikroskopischen Krystallen, in geringer Menge Eisen und Siliciumdioxyd. Lösliche Salze gehen nur dann mit den Excrementen in grösserer Menge ab, wenn sie Diarrhoe hervorrufen. Kochsalz findet sich jedoch in grösserer Menge schon bei leichteren Diarrhoeen, namentlich aber in den Cholerastühlen.

Die Reaction der Excremente ist in den meisten Fällen sauer, zuweilen aber auch neutral oder alkalisch. Die Fäces von 2 bis 6 Monate alten Säuglingen fand Wegscheider stets sauer reagirend.

Bei der Destillation frischer mit Wasser zum Brei angerührter und mit Essigsäure ausgesäuerter Excremente wird ein Destillat erhalten, welches neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt an letzteren Spuren von Indol und Skatol abgiebt. Die ätherische Lösung verdunstet hinterlässt einen öligen Rückstand, der beim Stehen an der Luft meist krystallinisch erstarrt, und neben Skatol geringe Mengen von Phenol und Indol nebst unbekannten Substanzen enthält. Kochendes Wasser nimmt daraus Skatol auf, welches sich beim Erkalten der Lösung in glänzenden, dem Indol ähnlichen Blättchen ausscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser schneeweiss erhalten werden. Das Skatol besitzt den specifischen Fäcalgeruch, schmilzt bei 93^0 bis 95^0, ist in Wasser schwerer löslich wie Indol und unterscheidet sich von letzterem namentlich dadurch, dass es von Chlorwasser nicht gefärbt wird, und mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure keinen Niederschlag, sondern eine weisse Trübung giebt. Die Elementaranalysen führten zur Formel $C_{10}H_{11}N$ (Brieger). Skatol ist nach den Beobachtungen von Nencki und Secretan ein normales Product der Dickdarmfäulniss beim Menschen.

Quantitative Analysen menschlicher Excremente haben Wehsarg und Wegscheider ausgeführt. Ersterer fand in 100 Thln. der Excremente Erwachsener: Wasser 73,3, Wasserextract 5,34, Alkoholextract 4,16, Aetherextract 3,07, unlösliche Speisenreste 8,60, durch Ammoniak fällbare anorganische Salze 1,09. In den Excrementen von Säuglingen fand Wegscheider im Mittel aus drei Analysen: Wasser 85,13 Proc., organische Stoffe 13,71 Proc., anorganische 1,16 Proc.; die Trockensubstanz enthielt 92,09 Proc. organische, 7,91 Proc. anorganische Bestandtheile, davon in Wasser löslich 36,01 Proc. Genauere Aschenanalysen der menschlichen Excremente wurden von Porter und Fleitmann ausgeführt. Ersterer fand in 100 Thln: Kali 6,10, Natron 5,07, Kalk 26,46, Magnesia 10,54, Eisenoxyd 2,50, Phosphorsäure 36,03, Schwefelsäure 3,13, Kohlensäure 5,07, Chlornatrium 4,33. Fleitmann fand in der Asche menschlicher Excremente 30,58 Proc. löslicher Salze, demnach viel mehr wie Porter.

Stühle nach Calomelgebrauch enthalten fast constant Schwefelquecksilber, solche nach längerem Gebrauch von Eisenpräparaten oder eisenhaltigen Mineralwassern, namentlich solchen, die auch Sulfate enthalten, Schwefeleisen. In Typhusstühlen fand Brieger kein Skatol, andererseits beobachtete er, dass im Darminhalte von durch äussere Ursachen plötzlich verstorbener Menschen neben Skatol erhebliche Mengen von Indol vorkommen, während die Excremente der Menschen Indol nur spurenweise oder gar nicht enthalten.

Die Excremente der höheren Säugethiere zeigen eine ähnliche Zusammensetzung wie die menschlichen. Jene der Hunde und Pferde enthalten wie es scheint constant Indol, aber kein Skatol. In den Excrementen der Kühe fand Morin eine in Wasser lösliche, durch Bleizucker, Eisenvitriol, Alaunlösung und Taurinlösung fällbare Substanz, die er Bubulin nannte. Die Excremente des Krokodiles enthalten erhebliche Mengen von Cholesterin, aber ebenso wenig wie die Excremente anderer Thiere Excretin (Marcet).

Die Excremente der Vögel enthalten vorwiegend Harnsäure, resp. harnsaure Salze. In 100 Thln. der getrockneten Excremente von Nachtigallen fand Braconnot 52,7 Thle. Harnsäure, Ammonium- und Kaliumurat, 33,3 Thle. in Alkohol Unlösliches, 4,3 Thle. eisenhaltiges Calciumphosphat, 3,3 Thle. Kaliumsulfat, 28 Thle. Gallensäuren, 0,8 Thle. Chlorkalium, 0,8 Thle. Kaliumphosphat und Am-

moniumphosphat, 0,2 Thle. Ammonium-Magnesiumphosphat, ausserdem freie Milch- und Essigsäure, Darmschleim, Gallen und Salmiak. Die Excremente des Truthahns bestehen aus rundlichen Massen, die einen festen gelben Kern und eine weisse Hülle haben, letztere halten Cap und Henry wohl mit Recht für das Nierensecret des Thieres. Die genannten Chemiker wiesen darin freie Harnsäure, Ammonium- und Calciumurat, Harnstoff, Calciumphosphat und Calciumcarbonat, Kieselerde, Eisenoxyd und Chlornatrium nach. Die sogenannten Schlangenexcremente, weisse kreidige Massen, sind nur der Harn dieser Thiere, der anfangs breiartig ist, aber bald erhärtet. Sie bestehen grösstentheils aus sauren harnsauren Alkalien, etwas Harnstoff und Erdphosphaten. In den Excrementen egyptischer Fledermäuse, welche sich stalaktitenartig in Höhlen angesammelt vorfanden, wies Popp 77,8 Proc. Harnstoff nach. Dieselben enthielten ausserdem Harnsäure, Kreatin, Natriumphosphat und 0,57 Proc. in Wasser unlöslichen Rückstand. In den Excrementen der gewöhnlichen Fledermaus dagegen konnte er keine Spur von Harnstoff auffinden, ebenso wenig Harnsäure und Oxalsäure. Sie bestanden aus Nahrungsresten und Zersetzungsproducten des Harns, namentlich Ammoniaksalzen. Die Excremente der Schmetterlinge enthalten sehr viel harnsaure Alkalien und oft auch Harnsäure selbst in schönen Krystallen. Der rothe Farbstoff der Excremente ist ein öliger, in Wasser sich in Tröpfchen ausscheidender Körper. Auch Calciumphosphat und Calciumoxalat sind darin nachzuweisen. Die Excremente der Raupen sind reich an Calciumoxalat. Bei saurer Reaction enthalten sie Krystalle von Harnsäure. In den Excrementen der Seidenraupe fand Lehmann nur 0,0362 Proc. Stickstoff, während die Blätter von *Morus nigra* 4,56 Proc. Stickstoff enthielten. Nach Péligot sind die Excremente der Seidenraupen, wenn sie bereits die ersten Fäden gesponnen haben, grün oder weiss und reich an Harnsäure, später sondern die Thiere eine farblose alkalische Flüssigkeit ab, die Kaliumcarbonat enthält (Lassaigne, Péligot). In den Darmcontentis der Larven von *Chrysomela aenea* und in denen der Käfer selbst fand Enz den Gerbstoff nicht wieder, den sie in den Blättern der Erlen verzehren; Wicke dagegen konnte selben nachweisen. In den Spinnenexcrementen wiesen Gorup-Besanez und Fr. Will Guanin nach. Die Excremente einer Schnecke hat Braconnot untersucht und sie der Hauptmasse nach aus Aggregaten unverletzter Stärkekörner bestehend gefunden. *G.-B.*

Excretin*). Unter diesem Namen beschrieb Marcet einen krystallisirbaren Bestandtheil der menschlichen Excremente, den er auf nachstehende Weise gewann: Die Excremente, wenn sie die Consistenz haben, welche bei gesunden Menschen gewöhnlich ist, werden mit kochendem Alkohol ausgezogen. Sind sie flüssiger als gewöhnlich, so müssen sie vor der Behandlung mit Alkohol im Wasserbade concentrirt werden. Den Alkoholauszug lässt man stehen, decantirt vom Bodensatze, versetzt zuerst mit einer kleinen Quantität dicker frisch bereiteter Kalkmilch, darauf mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt. Nach einigen Stunden hat sich ein Niederschlag gebildet, den man abfiltrirt. Er enthält Kalk und Excretin. Man zieht diesen Niederschlag mit Alkohol, dem etwas Aether zugefügt ist, drei- bis viermal aus, filtrirt die Flüssigkeiten, und lässt sie an einem kalten Orte freiwillig verdunsten. Das Excretin scheidet sich in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Behandeln mit Thierkohle reinigt.

Marcet hielt das Excretin für schwefelhaltig und leitete aus seinen Analysen die Formel $C_{78}H_{156}SO_2$ ab. Hinterberger dagegen, der es in ähnlicher Weise darstellte, wies nach, dass der Schwefel nur als Verunreinigung zu betrachten sei, und berechnet für das reine Excretin die empirische Formel $C_{20}H_{36}O$, welche eine jener des Cholesterins sehr nahe stehende procentische Zusammensetzung giebt.

Es bildet farblose seidenglänzende Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, in kochendem zu einer weichen harzartigen Masse schmelzend, löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Löst sich auch in Eisessig, aber schwieriger als Cholesterin und scheidet sich daraus in kugeligen Massen ab. Schmilzt bei 92° bis 96° und bleibt beim Erkalten harzartig. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Entwickelung eines aromatischen Geruchs und wird von siedender Salpetersäure zersetzt. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert. Mit Brom liefert es Dibromexcretin $C_{20}H_{34}Br_2O$; harte spröde farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether. Schmilzt bereits im Wasserbade (Hinterberger).

---

*) Marcet, Arch. of med. *1*, p. 98. — Derselbe, J. of chem. soc. 1862, p. 407. — Fr. Hinterberger, Ann. Ch. Pharm. *166*, S. 213.

Das Excretin ist dem Cholesterin jedenfalls sehr nahe verwandt. Von letzterem unterscheidet es sich in folgenden Eigenschaften: es ist schwerer löslich in Eisessig wie Cholesterin, die Lösung des letzteren in Eisessig setzt es in schönen seidenglänzenden sechsseitigen Prismen ab, während das aus Eisessig sich abscheidende Excretin kugelige Massen bildet. Cholesterin giebt endlich mit Brom ein Substitutionsproduct mit 7 At. Brom und ein Additionsproduct mit 2 At. Brom, während Excretin ein Substitutionsproduct mit 2 At. Brom liefert. *G.-B.*

Excretolinsäure nennt Marcet[1]) eine aus dem leicht bereiteten Alkoholextract menschlicher Excremente durch Fällen mit Kalkhydrat, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelsäure, und Ausschütteln mit Aether dargestellte ölige Säure; sie hat einen fäculenten Geruch, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether; sie schmilzt bei nahe 26°; sie wird beim Erhitzen zersetzt unter Verbreitung des Geruchs von verbrennendem Excretin. Die Lösung der Säure reagirt deutlich sauer, sie verbindet sich mit Basen.

Exomorphismus s. Endomorphismus.

Exophacin s. Endophacin.

Exosmose s. unter Diffusion (Bd. II, S. 979).

Exsiccatoren s. Austrocknen (Bd. I, S. 917).

Extinction, Extinguiren oder Tödten nannte man früher die feine Vertheilung des Quecksilbers durch Zerreiben mit Schwefel, Fett u. s. w. (s. unter Quecksilber).

Extract[2]). Ein pharmaceutisches Präparat, welches durch Ausziehen, Extrahiren von organischen Stoffen mit passenden Lösungsmitteln in der Kälte oder Wärme und Verdunsten der Lösungsmittel erhalten wird, wobei die löslichen Substanzen als mehr oder weniger zähe klebrige Masse, als „Extract" zurückbleiben. Als Lösungsmittel dient Wasser (*Extr. aquosa*), Weingeist oder Aether (*E. spirituosa* oder *E. aetherea*). Man bezeichnet wohl die nicht näher bekannten unkrystallisirbaren nicht flüchtigen Bestandtheile als „Extractivstoffe"; früher nahm man zum Theil an, dass die Extracte einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, den man Extractivstoff nannte. Wenn ein durch Eindampfen einer klaren wässerigen Lösung erhaltenes Pflanzenextract in Wasser gelöst wird, so scheidet sich eine braune unlösliche Masse ab, welche wohl hauptsächlich durch Einwirkung der Atmosphäre entstanden ist; dieser unlösliche Körper wird als Extractabsatz (*Apothema*) oder oxydirter Extractivstoff bezeichnet. *Fg.*

Extrahiren s. Ausziehen (Bd. I, S. 922).

---

[1]) Phil. Trans. 1854, p. 265; J. pr. Chem. *63*, S. 382; Jahresber. d. Chem. 1854, S. 713. — [2]) Mohr's pharm. Techn. 1847, S. 92; Mohr's Commentar zur Pharm. Germ. 1873, S. 308; Hager's Comment. *1*, S. 608.