

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

F

F.

Faeces s. Excremente (S. 179).

Faecula syn. Satzmehl.

Fällung, Niederschlagung, Präcipitation heisst die Abscheidung eines starren Körpers aus einer tropfbaren Flüssigkeit oder einem Gase. Diese Abscheidung kann allein durch Temperaturveränderung erfolgen, so beim Abkühlen von Wasserdampf und Abscheidung des Wassers als Reif; oder beim Erkalten einer heissen gesättigten Lösung z. B. von Alaun, Weinstein u. s. w.; oder beim Erhitzen einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kalk und Wasser oder einer bei etwa 30⁰ gesättigten Gypslösung; die älteren Chemiker nannten solche Fällung eine „freiwillige“, *Praecipitatio spontanea*. Wir verstehen unter Fällung oder Präcipitation die Bildung fester Körper, welche durch chemische Umsetzung erfolgt (z. B. wenn Ammoniakgas mit Salzsäuregas oder mit Kohlensäure in Berührung sich zu festem Salz verdichtet), besonders die durch chemische Umsetzung bewirkte Abscheidung fester Körper aus Lösungen, indem sie einen „Niederschlag“ oder „Präcipitat“ bilden.

Diese Umsetzung kann bewirkt werden 1) dadurch, dass man ein Fällungsmittel d. i. einen Körper hinzubringt, der sich entweder unmittelbar mit dem in Lösung befindlichen Körper zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt (z. B. Kohlensäure oder gelöste Oxalsäure zu Kalkwasser, Schwefelsäure zu Barytwasser, gelöstes Chlorplatin zu einer Lösung von Chlorkalium u. a. m.), oder der durch Zersetzung einen unlöslichen Körper bildet (Zersetzung von Chlorbarium oder Chlorcalcium durch Schwefelsäure, von essigsaurem Kalk durch Oxalsäure), oder der durch doppelte Umsetzung wirkt (Chlorbarium mit schwefelsaurem Natron, salpetersaures Kali mit pikrinsaurem Natron u. a. m.). 2) Durch Aenderung des Lösungsmittels (Campher in Alkohol gelöst wird durch Wasser, Gyps in Wasser gelöst durch Alkohol gefällt, beim Verdampfen der lösend wirkenden Kohlensäure scheidet sich kohlen-saurer Kalk aus seiner Lösung ab). 3) Durch elektrolytische Zersetzung mittelst eines anderen Metalles: metallisches Eisen oder Zink fällen Kupfer aus seinen Lösungen; Zink fällt Blei (Bleibaum); Kupfer fällt Silber u. s. w. 4) Auch durch Erhitzen besonders von verdünnten Lösungen können zuweilen aus löslichen Verbindungen sich unlösliche bilden; so scheiden sich beim Erhitzen von verdünnten Lösungen neutraler Eisenoxyd- oder Thonerdesalze unlösliche basische Verbindungen ab. Einige lösliche Metallverbindungen werden durch Zusatz von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Abscheidung von unlöslichem basischen Salz: wie die Antimonchloride, Wismuthnitrat u. a. m. 5) Kohle und Thon scheiden manche Körper aus ihren Lösungen ab, indem sie dieselben absorbiren und dadurch dem Lösungsmittel entziehen; so entzieht Kohle manchen Lösungen Farbstoffe (Entfärben), Alkaloide und Bitterstoffe (Entbittern), manche riechende Stoffe (Entfusen des Brantweins), selbst Metalloxyde werden aus Lösungen niedergeschlagen (Fällen von Kupfer oder Blei aus Salzlösungen); Thon entzieht den wässrigen Lösungen viele Salze, besonders Phosphate, Kalisalze (Abscheidung von Salzen aus wässrigen Lösungen durch thonhaltenden Boden).

Die Bildung der Niederschläge aus sehr verdünnten Lösungen findet oft sehr langsam statt, so dass der Niederschlag erst nach einiger Zeit sichtbar wird und selbst dann noch so fein vertheilt ist, dass er sich durch Filtriren nicht trennen lässt; die Flüssigkeit erscheint daher im Anfang vollständig klar; sind die Niederschläge gefärbt, so erscheint sie als klare gefärbte Lösung, welche unverändert durch ein Filter geht, so bei Zusatz von Blutlaugensalz oder von Schwefelammonium zu sehr verdünnten Eisenlösungen erscheint die Flüssigkeit zuerst als klare blaue oder grünliche Lösung, aus welcher sich erst ganz allmählig ein Niederschlag absetzt, wonach die überstehende Flüssigkeit dann farblos ist. In manchen Fällen beschleunigt Umrühren der Flüssigkeit, Umschütteln u. dgl. die Bildung des Niederschlages, so bei Bildung von saurem weinsauren Kali, von basisch-bernsteinsaurem Blei u. a. m.

Die Niederschläge zeigen nun hinsichtlich der Form verschiedene Beschaffenheit; sie sind zuweilen krystallinisch (wie saures weinsaures Kali), besonders bei langsamer Bildung; oder pulverig dicht (kohlen-saures Blei), und zuerst amorph,

später oft krystallinisch (wie kohlensaurer Kalk, äpfelsaures Blei); oder käsig (wie Chlorsilber); flockig (wie die Fällung von Eisenoxydhydrat aus verdünnten Lösungen); oder gallertartig gelatinös (wie Thonerdehydrat oder Kieselsäurehydrat). Beim längeren Stehen in der Flüssigkeit besonders beim Erwärmen werden die Niederschläge meistens dichter (Erhitzen von schwefelsaurem Baryt mit Wasser), zuweilen krystallinisch (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia).

Harting*) unterscheidet vier Formen von Niederschlägen: 1) Den krystallinischen Niederschlag. 2) Die molekuläre Form (amorphes durch Eisenvitriol gefälltes Gold; durch Kalilauge gefälltes Quecksilberoxyd). 3) Die durchscheinende häutige Form (Fällung von Eisenvitriollösung durch Kali, von Eisenoxydlösung durch Blutlaugensalz oder Kalilauge u. a. m.). 4) Die gelatinöse Form (wie bei Thonerdehydrat, Kieselsäurehydrat aus Fluorsilicium und Wasser u. a. m.). *Fg.*

Färberei und Zeugdruck. Die Färberei ist derjenige Zweig der Technologie, welcher von der Auftragung und Befestigung von Farbstoffen auf Spinnfasern und auf die daraus gefertigten Gespinnste (Garne) und Gewebe handelt. Wesentlich derselben Art, wie die Färberei der thierischen Spinnfasern, ist diejenige des Leders und der Schmuckfedern. Nicht hierher gehörig ist dagegen die Darstellung von buntem Papiere, obwohl diese in vieler Beziehung Analogie mit der eigentlichen Färberei hat und sich im Wesentlichen derselben Farbstoffe bedient. Noch viel weniger gehört hierher das mechanische Auftragen von Wasser, Leim- und Oelfarben mit dem Pinsel, sei es auf Leinwand, oder auf Holz, Metalle u. s. f.; man bezeichnet dieses als Anstreichen oder Malen. Zwar ist jedenfalls der Zeugdruck in ähnlicher Weise entstanden; auch bedient sich der Maler oft derselben Farbstoffe wie der Färber und Zeugdrucker; ja gewisse Operationen des letzteren erinnern noch heut an die Art, wie die Malerfarben befestigt werden, z. B. der Eiweissdruck; aber es ist eben der Färberei als solcher eigenthümlich, dass dabei die Farben nicht nur oberflächlich aufgetragen, sondern in innigerer Weise mit der Faser verbunden werden, was gerade wegen der Natur der pflanzlichen und thierischen Faser möglich ist. Zwar wird auch in der Glas- und Porzellanmalerei eine innige Verbindung zwischen der Unterlage und dem Farbstoffe erzielt, aber durch eine Feueroperation und nach völlig verschiedenen Principien von denjenigen, welche die dauernde Färbung der Faser bewirken.

Der Zeugdruck ist nur ein specieller Fall der Färberei, in ihrem weiteren Sinne genommen, nämlich derjenige, wobei ein Gewebe nicht gleichmässig mit einer Farbe überzogen, sondern nur an bestimmten Stellen (topisch) mit Mustern in einer oder mehreren Farben versehen werden soll. Der Zeugdruck bezieht sich also nur auf Gewebe; die eigentliche Färberei im engeren Sinne dagegen kann bei Geweben, Garn oder selbst losen Spinnfasern stattfinden. Es giebt viele combinirte Fälle, wo auf einem Gewebe Druckerei und Färberei hinter einander in Anwendung kommen.

Die wichtigsten Spinnfasern, auf welche die Färberei und Druckerei angewendet wird, sind Baumwolle, Wolle und Seide; seltener Leinwand, Hanf, Jute u. dgl.; die letzteren, wie überhaupt alle Pflanzenfasern, werden in ähnlicher Weise wie die Baumwolle behandelt, während für Wolle und Seide häufig ganz andere Farbstoffe und Operationen in Anwendung kommen; man findet daher auch meist getrennte Etablissements für die Färberei und den Druck jedes der drei wichtigsten hier in Betracht kommenden Textilstoffe.

*) Jahresber. Berz. 22, S. 33; vgl. Linck u. Marchand, Pogg. Ann. 36, S. 258; J. pr. Chem. 23, S. 460.

Färberei etc.: 1) Schützenberger, Die Farbstoffe, deutsche Bearb., 2. Aufl. 1, S. 134. — 2) Compt. rend. 82, p. 261. — 3) Persoz, Traité de l'impression des tissus 2, p. 132, 135. — 4) Compt. rend. 23, p. 954; Dictionn. technolog. 21, p. 239; Bull. de la soc. d'encourag. 1861, p. 354. — 5) Compt. rend. 42, p. 673, 711; 43, p. 900, 950. — 6) Persoz, Ebend. 2, p. 128. — 7) Dictionnaire de chimie 1778, Artikel Teinture. — 8) Transact. Philos. Soc. Glasgow 1842—1843; J. pr. Chem. 50, S. 123; Bull. soc. ind. de Mulhouse 34, p. 385. — 9) Traité de l'impression des tissus 2, p. 139. — 10) Die Farbstoffe, deutsche Bearb., 2. Aufl. 2, S. 176. — 11) Ueber die Constitution der Gewebsfasern (1847). — 12) Bull. soc. ind. de Mulhouse, Sept. 1864. — 13) Ebend. 1877, p. 293; Dingl. pol. J. 224, S. 439, 441. — 14) Moniteur scientif. 1869, p. 672; Wagner's Jahresber. 1869, S. 827. — 15) Färberzeitung 1870, S. 229; Dingl. pol. J. 196, S. 530. — 16) Compt. rend. 82, p. 1141. — 17) Chemical News 33, p. 244. — 18) Dt. chem. Ges. 1877, S. 1958. — 19) Mém. de l'acad. des sciences 33, p. 944, 1861. — 20) Compt. rend. 6. Nov. 1872. — 21) Bull. soc. chim. 23, p. 153. — 22) Herausgegeben in Radde's stenochromatischer Anstalt. Hamburg 1877; vgl. auch Dingl. pol. J. 223, S. 536.

Das Endziel der Färberei ist dasjenige, die ihr unterworfenen Stoffe in möglichst haltbarer Weise mit den Farbstoffen zu imprägniren, so dass die Färbung mechanischer Gewalt, d. h. dem Abreiben, ferner dem kalten und heissen Wasser, der Seife, der Luft und dem Lichte Widerstand leistet. Farben, welche sich diesem Ziele sehr annähern, nennt man echte; von ihnen unterscheidet man die halb-echten und die unechten; eine scharfe Grenzlinie kann man natürlich hier nicht gut ziehen. Auch spricht man speciell von lichtechten und seifenechten Farben; solche, welche nicht einmal mässiger mechanischer Reibung oder der Wirkung des Wassers widerstehen, gehören gar nicht in die Färberei hinein. Absolut echte Farben kommen nur unter den Mineralfarben vor; als echt bezeichnet man aber in der Regel schon solche Farben, welche heisser Seifenlösung, sowie der Einwirkung der Atmosphärien und des Lichtes längeren Widerstand leisten. Die Echtheit der Zeugfarben hängt durchaus nicht allein von dem angewendeten Farbstoffe, sondern auch von den zugleich vorher oder nachher angewendeten Chemikalien und von der Behandlung der Zeuge überhaupt ab. So wird z. B. das an sich nicht sehr haltbare Blauholzschwarz durch Behandlung mit Kaliumbichromat bedeutend echter gemacht.

Die Art der Befestigung der Farbstoffe auf der Faser richtet sich nach der Natur beider. Sie ist zuweilen eine sehr einfache, oft aber eine complicirte und zum Theil noch gar nicht erklärte Operation. Die dabei in Betracht kommenden Vorgänge sind meist chemischer Natur, und es ist in neuerer Zeit viel zu ihrer Aufklärung und zur Verbesserung der Färbereimethoden auf wissenschaftlichen Grundlagen geschehen; in vielen Gebieten der Färberei herrscht aber noch blosser Empirie, und bleibt hier für die Wissenschaft noch viel zu thun übrig.

Früher legte man viel Gewicht auf die Unterscheidung von Bancroft (Färbuch Bd. I, S. 2), wonach als substantive Farbstoffe diejenigen bezeichnet werden, welche sich mit dem ihnen eigenthümlichen Farbentone ohne ein Zwischenmittel mit der Faser verbinden, und als adjective Farbstoffe diejenigen, welche nur mit Hilfe eines anderen vermittelnden Körpers (einer Beize) und in Verbindung mit derselben auf der Faser befestigt werden. Consequent kann man diese Eintheilung schon darum nicht durchführen, weil sehr viele Farbstoffe, besonders die Anilin-, Phenol-, Naphthalin- und Resorcinfarben sich gegen Pflanzenfasern adjectiv, gegen Wolle und Seide substantiv verhalten. Man hat deshalb die thierische Faser selbst oder einen in ihr enthaltenen, freilich ganz unbekanntem, Körper als Beize ansprechen wollen; in der That erlangt z. B. die mit Eiweiss behandelte Baumwollfaser eine ähnliche Anziehungskraft für Anilinfarben, wie sie die thierische Faser an sich besitzt. Aber auch abgesehen von dieser unvermeidlichen Inconsequenz hat das von Bancroft vorgeschlagene und lange Zeit allgemein angenommene Eintheilungsprincip weder wissenschaftlichen, noch praktischen Werth; ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Gliedern jeder Klasse ist durchaus nicht aufzufinden, und auch die Art der technischen Behandlung wird durch jene Eintheilung nicht angezeigt. Gerade in den wichtigsten Fällen, in denen man von adjectiven Farben spricht, z. B. bei den Krappfarben, kann man die Sache nicht so auffassen, dass etwa ein fertiger Farbstoff sich nicht direct, sondern nur indirect vermittelt einer Beize auf der Faser fixiren lasse; vielmehr muss man sagen, dass das Alizarin des Krapps gar nicht für sich, sondern erst als Thonerde- oder Eisenoxydverbindung den gewünschten Farbstoff abgiebt, dass also die Thonerde und das Eisenoxyd ebenso wesentliche Bestandtheile der Farbe sind, wie das Alizarin selbst, und dass man die Combination beider, den Alizarinlack, als substantiven Farbstoff im Bancroft'schen Sinne aufzufassen berechtigt wäre.

So viel ist gewiss, dass die Spinnfaser an sich eine gewisse Verwandtschaft zu den Farbstoffen hat, aber in ungemein verschiedenem Grade, je nachdem die Faser pflanzlichen oder thierischen Ursprungs ist, je nach der verschiedenen Natur des Farbstoffes selbst, und nach der Art und Weise, wie dieser mit der Faser zusammengebracht wird. Gar keine Verwandtschaft existirt, wenn die Faser mit einem trockenen, pulverförmigen Farbstoffe zusammengebracht wird; man muss jederzeit den letzteren der Faser in einer Flüssigkeit aufgelöst oder doch fein vertheilt darbieten. Wenn ein schon fertig gebildeter Farbstoff als unlösliches Pulver in einer Flüssigkeit vertheilt auf die Faser gebracht wird, so muss natürlich die Flüssigkeit wieder entfernt werden, damit die Faser sich wirklich färbe. Blosser Verdunstung würde aber hierbei nicht genügen, weil die Adhäsion solcher unlöslicher pulverförmiger Körper an der Faser eben zu gering ist; die als Vehikel dienende Flüssigkeit muss also der Art sein, dass sie beim Festwerden zugleich den Farbstoff auf der Faser festklebt. Gummi- oder Leimlösung u. dgl. sind hier nicht zu verwenden, weil sie zwar den Farbstoff festkleben, aber bei Berührung mit Wasser wieder abgeben würden. Wenn dagegen das Vehikel der Art ist, dass

es beim Festwerden in Wasser unlöslich wird, so eignet es sich allerdings zur Befestigung der Farben auf Spinnfasern und giebt sogar häufig eine sehr echte Färbung. Hierher gehören trocknende Oele, welche durch den Einfluss des Luftsauerstoffs, Kautschuk- und Schellacklösungen, welche durch Verdunstung des Lösungsmittels, und Eiweisslösung, welche durch Coagulirung in den festen und zugleich in Wasser unlöslichen Zustand versetzt werden. Indem die auf und zwischen den Fasern fest werdende Flüssigkeit die Theilchen des Farbstoffes umhüllt, klebt sie dieselben auf der Faser fest und dient zugleich als schützender Firniss gegenüber der Wirkung des Wassers und schwacher Chemikalien. Diese Art der Färbung ist, wie man namentlich aus der zuerst angeführten Anwendung trocknender Oele sieht, der Auftragung der Farben durch Anstreichen (Malen) ganz analog und theilt mit der Oelmalerei die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Zwar wird jetzt die Kautschuklösung fast gar nicht, das Oel nur sehr wenig mehr in der Textilienfärberei verwendet, um so mehr aber das Albumin, namentlich im Zeugdruck, da man mit seiner Hilfe fast alle Farben zu gleicher Zeit neben einander aufdrucken und durch die einfache Operation des Dämpfens, wobei das Albumin coagulirt, sehr gut fixiren kann. Statt des theuren Albumins hat man verschiedene Surrogate eingeführt, z. B. Kleber, Casein u. a. m.; aber keines derselben kann die nur mit Albumin mögliche Probe aushalten, dass nämlich die mit ihm aufgedruckten Farben bei der Behandlung der Gewebe mit siedender Seifenlösung und darauf folgendem gelinden Reiben zwischen den Fingern an der Faser haften bleiben¹⁾.

Dies wäre also die erste Art der Färbung, diejenige durch mechanisch aufgedruckte Farben, sogenannte Körperfarben. Man wendet den Eiweissdruck hauptsächlich für Ultramarin und Guignet's Grün, aber auch für andere Mineralfarben und selbst für organische Farbstoffe (Pflanzenlacke) an, wo man die Farbe durch Doppelzersetzung auf der Faser erzeugen könnte, aber doch lieber den Eiweissdruck anwendet, um die Passage durch ein Färbebad zu ersparen, welche andere, gleichzeitig aufgedruckte Farben schädlich verändern könnte. So wichtig aber auch der Eiweissdruck geworden ist, so stellt er doch immer nur ein oberflächliches Aufkleben der Farben, gewissermassen ein Bemalen des Zeuges vor, während man unter eigentlicher Färberei solche Operationen versteht, wobei die Faser mit den färbenden Substanzen ganz und gar imprägnirt wird.

Alle übrigen Arten der Färberei beruhen also darauf, dass die Farben oder die ihnen als Unterlage dienenden Beizen der Faser in Lösung dargeboten werden, oder aber während der Operation in Lösung übergehen können. Die Farbe oder Beize muss nun wieder aus dem Lösungsmittel abgeschieden werden, und zwar entweder durch Fällung oder durch Entfernung des Lösungsmittels auf dem Wege der Verdunstung. Der letztere Weg eignet sich natürlich zur Fixirung der Farben dann nicht, wenn der bei der Verdunstung zurückgelassene Farbstoff an sich keine Verwandtschaft zur Faser hat, und wenn er dabei in Wasser wieder ohne weiteres auflöslich ist. So kann z. B. Baumwolle nicht mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Fuchsin gefärbt werden, weil nach dem Trocknen das auf der Faser zurückbleibende Fuchsin schon durch kaltes Wasser ausgewaschen wird. Wenn aber der Faserstoff selbst eine gewisse chemische Verwandtschaft zum Farbstoff hat, so ist manchmal dieselbe grösser als diejenige des Farbstoffes zum Wasser, und das letztere wird dann die Verbindung der Faser mit dem Farbstoffe nicht mehr aufheben können. In anderen Fällen geht bei der Verdunstung des Lösungsmittels eine chemische Veränderung vor, durch welche der Farbstoff unlöslich wird; oder endlich der letztere wird durch eine darauf folgende Behandlung unlöslich gemacht.

Eine zweite Hauptklasse der Färberei und Druckerei ist nach Vorstehendem diejenige, wobei die Faser sich durch eine entschiedene chemische Verwandtschaft mit dem auf sie einwirkenden Farbstoff verbindet. Dieser Fall tritt in unzweifelhafter Art nur bei thierischen Fasern (Wolle, Seide, auch Leder, Federn u. dgl.) ein, welche in der That schwach salzartige Verbindungen mit den Anilin- und Naphthalinfarben, mit Pikrinsäure, Corallin, Eosin, Orcein, Indigschwefelsäure u. s. w. einzugehen scheinen. Der Umstand, dass sie diese Farbstoffe ihren Lösungen entziehen, ist zwar an sich nicht entscheidend für diesen Punkt; denn das geschieht auch in Fällen, wo man eine chemische Bindung nicht annimmt, z. B. bei Baumwolle mit Indigweisslösung; aber es sprechen andere Umstände dafür, z. B. das sehr hübsche von Jacquemin²⁾ angegebene Experiment, wonach man eine Lösung von Fuchsin mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, bis sie farblos geworden ist, dann auf 60° erwärmt und Wolle oder Seide hineinbringt, welche sich sofort in der farblosen Flüssigkeit prachtvoll roth färbt. Da die mit dem Rosanilin verbunden gewesene Säure durch das in grossem Ueberschusse vorhandene Ammoniak gebunden sein muss, und das freie

Rosanilin farblos ist, während seine Salze gefärbt sind, so muss die thierische Faser selbst eine salzartige Verbindung mit dem Rosanilin eingehen, also als schwache Säure wirken. Bei sauren Farbstoffen, wie Pikrinsäure, Eosin u. dgl. muss freilich eine Bindung anderer Art vor sich gehen. Man kann der Baumwolle eine ähnliche Anziehungskraft für jene Farbstoffe geben, wenn man sie vorher mit Albumin behandelt, und das coagulierte Albumin selbst hat dieselben Eigenschaften. Auch durch Vermittelung von Körpern, welche mit jenen Farben unlösliche Niederschläge geben, wie Oelsäure, Tannin, Arsensäure, Kieselsäure, kann man Anilinfarben auf Baumwolle fixiren; dies lässt sich aber nicht mehr von der sofort zu behandelnden dritten Hauptart der Färberei unterscheiden.

Jedenfalls sind die beim Färben von thierischer Faser mit Anilinfarben u. dgl. eintretenden Bindungen nur sehr schwacher Art, da die Farbstoffe auf der Faser manchen chemischen Einwirkungen noch in ähnlicher Weise, wie im freien Zustande, zugänglich sind. Auch ist hierbei kaum an bestimmte Molekularverhältnisse zu denken, da man je nach der Stärke der Farbstoffe und der Zeitdauer des Verweilens der Faser in derselben die Wolle oder Seide von der zartesten bis zur dunkelsten Nuance und in allen möglichen Zwischenstufen ausfärben kann. Man kann auf diese Weise entweder „einfarbig“ färben, oder mit Hilfe des Zeugdruckes gefärbte Muster durch Aufdrucken der verdickten Farben und Dämpfen zur Fixirung der Farbe erzeugen.

Eine dritte Art der Färberei ist nun diejenige, wobei die Farbstoffe ohne chemische Verwandtschaft zur Faser auf dieser fixirt werden, indem man sie in Lösung auf die Faser bringt und auf ihr selbst in unlöslichen Zustand versetzt. Es giebt eine ganze Anzahl von speciellen Fällen dieser Methode; sie alle beruhen aber auf einer allgemeinen, nicht völlig aufgeklärten Eigenschaft aller eigentlichen Faserstoffe, welche diesen freilich in verschiedenen Grade zu eigen ist. Wenn nämlich in einer Flüssigkeit, mit welcher die Fasern durch und durch imprägnirt sind, ein Niederschlag entsteht, so halten sie diesen in sehr vielen Fällen mit so grosser Kraft fest, dass er auf mechanischem Wege nur mit Schwierigkeit oder gar nicht mehr entfernt werden kann; dabei verhält sich aber die entstandene unlösliche Verbindung gegen chemische Agentien ganz ebenso, als wäre sie nicht in und auf der Faser, sondern im Reagenzrohre vorhanden. Wenn man z. B. gepulverten Indigo oder Chromgelb oder Eisenhydroxyd in Wasser vertheilt und mit Baumwollenzeug in Berührung bringt, so findet gar keine Vereinigung statt; was davon etwa der Faser beim Herausnehmen aus dem Bade anhängen mag, lässt sich leicht abspülen. Wenn man aber das Zeug mit einer Lösung von Indigweiss oder Bleiacetat oder Ferroacetat trinkt und nun erst durch Einwirkung der Luft aus dem ersten Indigblau, oder von Kaliumchromat aus dem zweiten Chromgelb, oder durch Abdunsten der Essigsäure und Oxydation an der Luft aus dem dritten Eisenhydroxyd erzeugt, so hält die blaue, gelbe und gelbbraune Farbe hartnäckig an dem Zeuge fest und beweist sich als sehr echt. Welches nun aber die Kraft sei, durch welche solche Niederschläge auf der Faser zurückgehalten werden, darüber waren früher die Ansichten sehr getheilt. Die Einen schrieben diese Anziehung einer chemischen Verbindung zwischen Farbstoff und Faser zu; die Hauptvertreter dieser Ansicht in älteren Zeiten sind Dufay (1737), Bergmann (1776) und Berthollet³⁾, in neuerer Zeit Chevreul⁴⁾ und Kuhlmann⁵⁾. Die Anderen, deren Ansicht jetzt die allgemein herrschende geworden ist, geben nur eine Fixirung des Farbstoffes durch mechanische Oberflächenanziehung, namentlich in Folge der porösen Beschaffenheit des Faserstoffes, zu. Diese Anschauung wurde schon vor mehr als 100 Jahren von Hellot aufgestellt und von Le Pileur d'Apigny unterstützt⁶⁾; Macquer⁷⁾ giebt eine ähnliche, wenn auch in Einzelheiten verschiedene und der chemischen Theorie sich annähernde Erklärung. Die neueren Hauptvertreter der mechanischen Adhäsionstheorie, welche freilich nicht in allen Stücken einig gehen, sind Walter Crum⁸⁾, Persoz⁹⁾ und Schützenberger¹⁰⁾. Crum behauptete anfangs, die Färberei beruhe nur auf einer Absorption und Niederschlagung des Farbstoffes im Inneren der Zellen; Persoz im Gegentheil wollte nur eine Molekularattraction an der Oberfläche der Fasern gelten lassen, welche allerdings mechanischer Natur sei, aber doch mit der chemischen Verwandtschaftskraft in Beziehung stehe, insofern diese nur einen höheren Grad der Molekularattraction vorstelle. Schützenberger endlich sucht beide Anschauungen zu vereinigen.

Beide Erklärungsweisen, die chemische wie die mechanische, haben ihre Schwierigkeiten und lassen dunkle Punkte übrig, die erste aber weit mehr als die zweite. Man muss jedenfalls annehmen, dass die durch Oberflächenanziehung ausgeübte Kraft der Faserstoffe hinreicht, um gewisse Farbstoffe oder Chromogene solchen Lösungsmitteln zu entziehen, von denen sie nur sehr schwach gebunden sind; denn

Baumwolle entzieht z. B. einer alkalischen Lösung von Indigweiss (einer „Indigküpfe“) das letztere im Verhältniss zur Dauer des Eintauchens, so dass zuletzt die Küpfe ganz erschöpft werden kann. Nach Persoz giebt eine Lösung von basischem Alaun an darin eingetauchte Baumwolle ihren Ueberschuss von Thonerde ab; auch nimmt Baumwolle aus einer Auflösung von basischem Ferrisulfat etwas Eisen auf, und Seide thut dieses auch bei Zinnsalz in noch höherem Grade u. s. f. Aber ähnliche und noch stärker zersetzende Wirkungen werden ja z. B. durch Diffusion oder Dialyse bewirkt, wie die Zerlegung von wässerigem Eisenchlorid in Eisenhydroxyd und Salzsäure, oder diejenige von Monokaliumsulfat in Dikaliumsulfat und freie Schwefelsäure, ohne dass man eine chemische Einwirkung der Diffusionsmembran hierbei annimmt.

Keinen grösseren Werth für die chemische Theorie hat das Argument, dass ein Zustand der Sättigung besteht, über welchen hinaus die Faser keinen Farbstoff oder Chromogen mehr festzuhalten vermag; denn dieser Zustand ist keineswegs bestimmt abgegrenzt, und es sind durchaus gar keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, eine in bestimmten Molekularverhältnissen vor sich gehende Verbindung von Faser und Farbstoff anzunehmen. Auch Kuhlmann's Versuche mit Färbung von zu Pyroxylin umgewandelter Baumwolle haben gar keine Beweiskraft (Schützenberger a. a. O.).

Vor allem spricht gegen die chemische Theorie der Umstand, dass sowohl die Faser als die Farbstoffe alle ihre charakteristischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften beibehalten; durch alle Lösungsmittel des Farbstoffes, welche ihn ausserhalb der Faser afficiren, wird er auch auf dieser aufgelöst und lässt sie unverändert zurück (Unterschied von der zweiten Hauptklasse). Ueberhaupt wäre es schon sehr schwierig, eine chemische Verwandtschaft zwischen einem sonst chemisch so indifferenten Körper, wie es die Cellulose ist, mit Körpern von ihrerseits sehr schwachen Verwandtschaftskräften anzunehmen, wie dem Indigotin, dem Chromgelb, dem Eisenhydroxyd etc.

Das wichtigste positive Argument gegen die chemische Theorie ist von Crum beigebracht worden. Er wies nämlich in mikroskopischen Präparaten von gefärbten Baumwollfasern den in den Hohlräumen der Zellen abgelagerten Farbstoff als solchen nach. Die Theilchen des Niederschlages, welche sich aus der durch Endosmose in die Poren und Höhlungen der Faser gedrungenen Lösung gebildet haben, können nach ihm nicht mehr heraus und werden von der Faser wie in einem Gefängniss eingeschlossen. Gegenüber Persoz, welcher die Färbung nur an der Oberfläche der Faser durch Adhäsion stattfinden liess, wies Crum (wie übrigens schon vor ihm Oschatz¹¹) nach, dass die ganze Dicke der Faser von der gefärbten Substanz durchdrungen ist. Crum fand z. B. bei Krapproth in den inneren Höhlungen der Faser eine Anhäufung des Farblackes gegen die Wandungen des Canales, bei den geräumigeren Höhlungen kleine im Innern abgesonderte Massen, die augenscheinlich durch Zusammenziehen des ursprünglich die ganze Höhlung ausfüllenden Aluminiumacetates bei seiner Zersetzung entstanden waren. Die beim Druck stets angewendeten Verdickungsmittel hindern das Eindringen der Lösungen von Farbstoffen oder Beizen in das Innere nicht, da sie als unlöslich an der Oberfläche bleiben, während die Lösungen durch Diffusion in das Innere eindringen. Die Anziehung der Faser für Farbstoffe scheint demnach völlige Analogie mit derjenigen zu haben, welche Thierkohle und viele andere poröse Körper für eben solche besitzen.

Aus der mikroskopischen Structur der Baumwolle und des Flachses erklärt es sich wenigstens zum Theil, warum die erstere sich so viel leichter färbt als der letztere; weil nämlich die Baumwollzellen einen ziemlich bedeutenden, die Flachszellen nur einen verschwindend kleinen Hohlraum zur Aufnahme von Farbstoffen haben. Die Empfänglichkeit der Baumwolle für Farben wird noch gesteigert durch das von John Mercer 1850 entdeckte Verfahren, die Gewebe mit kalter concentrirter Natronlauge zu behandeln; die Zellen schwellen dadurch bedeutend an, unter gleichzeitiger Verkürzung, und nehmen statt des abgeplatteten Querschnitts der gewöhnlichen trocknen Baumwolle einen fast kreisrunden Querschnitt mit bedeutendem Hohlraum an; auch wird die Festigkeit und das Aussehen der Gewebe dadurch verbessert. Trotzdem hat, namentlich wegen des grossen Natronverlustes, das „Mercerisiren“ sich nicht erheblich einführen können. Umgekehrt giebt es sogenannte „todte“ Fasern in der Baumwolle [nach Crum¹²] sind dies unreife Fasern], welche sich gar nicht färben lassen; sie erscheinen unter dem Mikroskop als äusserst dünne, durchsichtige, flache Fasern ohne die Spur eines inneren Hohlraumes.

Es handelt sich also bei dieser ganzen Hauptklasse der Färberei darum, aus einer Lösung, welche die ganze Faser imprägnirt hat, aber an sich dieselbe noch

gar nicht oder nur vorübergehend färben kann, so lange sie eben als Lösung vorhanden ist, einen Farbstoff in unlöslicher Form in den Poren der Faser niederzuschlagen. Dafür giebt es nun mehrere verschiedene Wege. Wir können zunächst zwei Unterabtheilungen dieser Klasse unterscheiden, nämlich erstens die Fälle, wo auf die Imprägnirung mit dem Farbstoffe nur eine einfache chemische oder physikalische Operation, wie Trocknen, Entziehung des Lösungsmittels, Oxydation u. dgl., zu folgen braucht, um die Farbe zu entwickeln und zu fixiren, und zweitens die Fälle, wo die Imprägnirung und die darauf folgenden fixirenden Operationen noch nicht die Farbe selbst, sondern nur einen Zwischenkörper, die Beize, auf der Faser befestigen, welche Beize erst mit einem zweiten ihr dargebotenen Körper die Farbe selbst entwickelt.

Bei der ersten Unterklasse wird also der Farbstoff selbst in Lösung angewendet und aus dieser auf der Faser niedergeschlagen. Wenn er in Wasser löslich ist und sich beim Trocknen unverändert daraus abscheidet, so kann man ihn nicht ohne Beize auffärben, weil die Farbe nicht einmal wasserecht sein würde. Wäre er in Wasser unlöslich, aber z. B. in Alkohol oder Benzol löslich, so könnte man durch Tränkung mit diesen Lösungen und Verdunstung des Lösungsmittels schon wasserechte Farben bekommen; dies käme aber durch den Verlust des Lösungsmittels sehr theuer. Oefter werden dagegen Farbstoffe in ammoniakalischer Lösung angewendet, welche beim Trocknen durch Verflüchtigung des Ammoniaks unlöslich werden. In anderen Fällen setzt man der Lösung des Farbstoffes in fixem Alkali eine Säure zu, wodurch er dann ebenfalls in unlöslicher Form niederfällt, z. B. das Carthamin bei der Färbung mit Safflor. Von viel grösserer Wichtigkeit sind die Fälle, wo das Lösungsmittel saurer Natur ist. Die Niederschlagung des Farbstoffes kann dann bei schwachen, flüchtigen Säuren oft durch einfaches Aussetzen in einer feuchtwarmen Luft (Hängen), bei stärkeren, schwerflüchtigen Säuren durch Behandlung mit einem alkalischen Körper, wie Soda, Kalkwasser, Kreidemilch, geschehen. Diese Reaction dient namentlich zur Fixirung der wichtigsten Beizen auf der Faser. So wird z. B. aus Aluminiumacetat schon beim Hängen an der Luft der grösste Theil der Essigsäure durch Abdunsten entfernt und es bleibt auf der Faser Aluminiumhydroxyd oder ein sehr basisches Acetat zurück. Aus Bleiacetat, Bleinitrat, Ferrisulfat und anderen beständigeren Salzen muss man dagegen die Base vermittelst einer Passage durch die genannten alkalischen Flüssigkeiten frei machen. Solche Passagen, z. B. das Kuhkoth- und Kreidebad, werden auch bei durch Hängen leicht dissociirbaren Salzen zur völligen Fixirung noch nachträglich angewendet.

In anderen Fällen tritt mit dem Salze beim Trocknen eine Veränderung ein, welche zugleich mit der Verdunstung des Lösungsmittels oder der Ausscheidung desselben durch Behandlung mit einem es chemisch sättigenden Körper auch eine Oxydation der auf der Faser zurückgebliebenen Verbindung durch den Luftsauerstoff bewirkt. So geht z. B. das Ferroacetat beim „Hängen“ der Zeuge, welches man deshalb in der Technik auch „Oxydiren“ nennt, durch Abdunsten der Essigsäure und gleichzeitige Oxydation des Eisenoxyduls in Eisenhydroxyd über, welches bei geringerer Menge als Beize, bei stärkerer auch als Farbe (Nanking- oder Rostgelb) dient. Wendet man Eisensalze mit stärkeren Säuren, z. B. den Eisenvitriol an, so muss man das Zeug zuerst durch ein alkalisches Bad passiren lassen, wobei sich Eisenhydroxydul ausscheidet, das beim Hängen in Hydroxyd übergeht. In manchen Fällen reicht der Luftsauerstoff aber nicht aus und man nimmt dann noch die Wirkung oxydirender Körper, wie des Chlorkalks, Kaliumbichromats oder Kaliumchlorats hinzu; so bei dem aus Manganoxydulsalzen erzeugten Manganbraun oder Bister, welches aus Manganbioxyd besteht.

Bei organischen Farbstoffen wird öfters das an sich farblose Chromogen erst durch Oxydation in den Farbstoff verwandelt. Die Oxydation wird dann in den meisten Fällen nicht nur durch Einwirkung der Luft, mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Alkalien, bewirkt, sondern auch noch durch weitere Behandlung der Gewebe mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Kupfervitriol u. dergl., vollendet. Auf diese Weise wird z. B. das Catechubraun und das echte Blauholzscharzwärz erzeugt, obwohl in dem letzteren Falle das durch Reduction der Chromsäure entstehende Chromoxyd jedenfalls gleichzeitig als Beize, zur Bildung von Hämatein-Chromoxyd, dient. Ein anderer Fall ist der, wo man dem Chromogen gleich oxydierende Körper zugeibt, welche erst später unter absichtlich herbeigeführten günstigen Umständen in Wirkung treten; das wichtigste Beispiel hiervon ist das Anilinscharzwärz.

Einen ganz besonderen Fall dieser Art bildet die Befestigung des Indigblaues auf der Faser durch die Küpe. Hier kommt der Farbstoff zwar schon fertig gebildet in der Natur vor, aber in unlöslicher Form; er wird durch einen Reductions-

process in ein in Alkalien oder Kalkwasser lösliches, wasserstoffreicheres Derivat, das Indigweiss, verwandelt und die Faser mit diesem imprägnirt. Wegen der Unbeständigkeit des Indigweisses genügt schon das Aussetzen des damit in der Indigküpe imprägnirten Zeuges an der Luft, das „Vergrünen“, zur Wiederbildung von Indigblau in allen von dem Indigweiss erfüllten Poren der Faser, welches Blau dann der letzteren mit grösster Hartnäckigkeit anhängt. Dieser Fall ist aber verschieden von den vorhin betrachteten, indem hier die Flächenanziehung der Faser selbst die sehr schwache Verwandtschaft des Indigweisses zu seinem alkalischen Lösungsmittel überwindet, und das Indigweiss mithin schon auf der Faser gefällt erscheint, noch ehe es durch Oxydation in Indigblau übergegangen ist. Dies geht mit Sicherheit daraus hervor, dass die in die Küpe eingetauchten Gewebe derselben um so mehr Indigweiss entziehen, je länger sie in ihr verweilen, und sie schliesslich völlig erschöpfen können. Eine eigentliche „Küpe“ hat man bisher nur beim Indigo darstellen können; vielleicht gehört auch die von Goppelsroeder¹³⁾ auf elektrolytischem Wege dargestellte Anilinschwarzküpe¹³⁾ in diese Kategorie; diese ist jedoch bisher nur im kleinsten Laboratoriumsmaassstabe erhalten worden. Auch das von Prud'homme entdeckte Alizarinblau*) giebt eine Küpe, wie Graebe**) bewiesen hat; von technischer Anwendung ist aber auch hier noch nicht die Rede. Indessen wenn man von der Entwicklung des Farbstoffes als solchem durch eine gleichzeitige Oxydationswirkung der Luft absieht und sich nur auf die Erschöpfung einer Farbflotte durch allmälige Bindung des Farbstoffes beschränkt, so kommen analoge Fälle in der Färberei ungemein häufig vor, nämlich bei allen thierischen Fasern in den in der zweiten Hauptklasse aufgeführten Fällen der Färbung ohne Beize, auch in einigen Fällen, z. B. beim Orlean, bei der Baumwollfaser ohne eine solche, aber namentlich häufig da, wo die (thierische oder pflanzliche) Faser vorher mit einer Beize behandelt worden ist, mit welcher sich der in der Flotte befindliche Farbstoff nach und nach verbinden kann.

Wir kommen nun zu der zweiten Unterabtheilung der dritten Hauptklasse, nämlich den Fällen, wo die Faser zunächst mit einem Zwischenkörper, der Beize, behandelt, und die letztere auf ihr fixirt wird, worauf dann erst die Behandlung mit dem eigentlich färbenden Körper, das Ausfärben, erfolgt. Die Beizen sind in einem besonderen Artikel dieses Handwörterbuchs (s. d.) behandelt worden; es muss aber auch hier von ihnen die Rede sein. Es liegt also hier stets der Fall vor, dass die Faser an und für sich mit dem zur Färbung dienenden Körper keine directe Verbindung eingeht; z. B. das Alizarin färbt an sich weder Baumwolle, noch Wolle, noch Seide; das Fuchsin und die anderen Anilinfarben zwar die Wolle und Seide, aber nicht die Baumwolle. Man muss auch hier wieder zwei Fälle unterscheiden, nämlich den, wo die Beize nicht eigentliche, gut charakterisirte chemische Verbindungen mit dem später hinzukommenden Chromogen bildet, und den, wo dieses der Fall ist. In die erste Kategorie gehört z. B. die Präparirung der Baumwollfaser mit Eiweisslösung zur Färbung mit Anilinfarben. Hier sagt man gewöhnlich, dass die Baumwollfaser durch Behandlung mit dem ihr fehlenden Eiweiss „animalisirt“, d. h. den thierischen Fasern ähnlich gemacht werde; es bleibt das immerhin ein wenig wissenschaftlicher Ausdruck, durch welchen keine eigentliche Erklärung des Vorganges gegeben wird. Aber diese Erklärung lässt überhaupt ganz im Stiche bei der analogen Wirkung einiger anderen Stoffe, welche von verschiedenen Beobachtern constatirt worden ist; so wirken nach Collas¹⁴⁾ gefälltes Calciumphosphat, nach Reimann¹⁵⁾ amorphe Kieselsäure und Stärkmehl, nach Lauth¹⁶⁾, Walz und Stilwell¹⁷⁾ und Reimann¹⁸⁾ Schwefelmilch fixirend auf Anilinfarben, Eosin und Krapproth ein. Hier kann man also doch auch nur von Porenanziehung reden. Bei der Fixirung des Fuchsin durch Oelsäure, Tannin, arsensaures Natrium etc. ist dagegen jedenfalls die Bildung unlöslicher Niederschläge von entscheidendem Einflusse. Ein ganz scharfer Uebergang zwischen den Fällen der „Porenanziehung“ und den anderen, wo bestimmte chemische Verbindungen zwischen der Beize und dem Farbstoffe entstehen, ist wenigstens bei den organischen Verbindungen dieser Art, den Farblacken, nicht durchzuführen; auch hier hat man es oft mit Verbindungen ziemlich unbestimmter Art zu thun, oft aber auch wieder mit wohlcharakterisirten chemischen Verbindungen, wie z. B. den Lacken des Alizarins. Mit aller Bestimmtheit gilt letzteres natürlich von anorganischen oder den ihnen nahe stehenden Cyanverbindungen, welche durch Wechsellagerung auf der Faser entstehen. So wird auf mit Bleinitrat oder Acetat getränkter Faser durch Kaliumchromat Chromgelb, auf mit Eisenlösung getränkter Faser durch Ferrocyanalkium Berlinerblau niedergeschlagen;

*) Bull. soc. ind. de Mulh. 1877, p. 610. — **) Dt. chem. Ges. 1878, S. 522.

man sieht hierbei gewöhnlich das ungefärbte oder wenig gefärbte Salz als die Beize, das stark gefärbte als das eigentlich färbende Princip an; doch ist dieser Unterschied ein ziemlich willkürlicher, weil beide Bestandtheile nöthig sind, um den gefärbten Niederschlag hervorzubringen. Man bezeichnet daher auch nicht das Kaliumchromat oder das Ferrocyankalium als „Farbstoffe“; diesen Namen führen dagegen alle organischen Substanzen, welche mit Metalloxyden färbende Lacke geben, und deren Zahl ja bekanntlich eine sehr grosse ist. Die Metalloxyde werden eben durch das Beizen auf der Faser niedergeschlagen und die Färbung dann in der Farbflotte ausgeführt, wobei sich der in ihr aufgelöste oder auch nur suspendirte Farbstoff allmählig mit der Beize zu einem Lack verbindet, und mithin bei längerer Einwirkung die Färbung des Gespinnstes immer intensiver, die Farbflotte dagegen immer mehr erschöpft wird. Ein und derselbe Farbstoff giebt mit verschiedenen Beizen auch häufig verschiedene Farben; so erhält man aus dem Alizarin, je nachdem Thonerde- oder Eisen- oder Chrombeize in verschiedenen Stärken oder Mischungen derselben angewendet werden, rosa, rothe, violette, braune und schwarze Töne. Die Cochenille giebt mit Thonerde ein violettes, mit Zinnoxid ein reines Roth, mit Eisenoxd nur ein bläuliches Grau. Bei Vorbereitung der Baumwolle mit einer Ölbeize erhält man aus Thonerdebeize und Alizarin das feurigere und echtere Türkischroth. Das Eosin färbt zwar Wolle und Seide direct, aber Baumwolle nur als Bleilack nach vorhergehendem Beizen derselben mit Bleizucker.

Auch in dem Falle, wo durch Doppelzersetzung auf der Faser ein Farbstoff niedergeschlagen worden ist, muss häufig noch eine Nachbehandlung durch feuchte Wärme (hängen) oder mit Chemikalien eintreten, zuweilen sogar zur Entwicklung der Farbe selbst, so z. B. wenn durch eine Gemenge von Ferrocyankalium und Weinsäure Ferrocyanwasserstoffsäure erzeugt worden ist, welche erst durch Dämpfen in Berlinerblau übergeht. Häufiger geschieht eine solche Nachbehandlung, um die Farben zu aviviren oder zu schönen, was entweder durch Zerstoren und Auswaschen anderer störender Farbstoffe, z. B. des Krappbrauns, in Seifenbädern, Chlorbädern etc., oder durch nachträgliche Substitution eines Theiles der Base des Farblackes durch eine andere vor sich geht, z. B. das Rosiren des Türkischroths durch Zinnsalz.

Eine sehr wichtige Modification der Färberei, welche namentlich im Zeugdruck angewendet wird, ist die Anwendung des Dämpfens zur Befestigung der Farben. Es wird diese Operation, wie oben bemerkt, schon beim Albumindruck angewendet, wo durch das Dämpfen einfach die Coagulirung des Eiweisses bezweckt wird; aber auch ausserdem findet sie in weitestem und sich immer mehr ausdehnendem Maasstabe an Stelle des Färbens in der Färbeflotte statt. Auf diese Weise werden die Anilin- und ähnlichen Farben topisch auf Geweben gefärbt; aber auch eine grosse Menge der durch Vereinigung einer Beize mit einem Chromogen entstehenden Farben werden neuerdings auf diesem Wege hervorgebracht, wobei freilich das Chromogen in ziemlich reinem und concentrirtem Zustande vorhanden sein und bei der Temperatur und durch die Feuchtigkeit des Dämpfens löslich werden muss. Statt z. B. Kattun mit einer Thonerde- oder Eisenbeize zu bedrucken und dann im Krappbade auszufärben, wird das Verfahren ungemein viel einfacher, wenn man zugleich mit der Beize schon die hinreichende Menge Krappextract oder künstliches Alizarin aufdruckt und dann durch Dämpfen die Bildung des Farblackes auf der Faser hervorruft. Man kann auf diesem Wege nicht nur, wie früher, auf einmal alle Alizarin- und Purpurinlacke, sondern auch eine beliebige Anzahl anderer Farben zu gleicher Zeit aufdrucken und durch Dämpfen fixiren, welche sonst in dem Krappbade verändert worden wären.

Die einzelnen Farben können in der Färberei in fast unzähligen Modificationen und Schattirungen erzeugt werden. Ein sehr dringendes Bedürfniss ist dasjenige einer bestimmten Nomenclatur, durch welche man jede einzelne Schattirung mit Bestimmtheit bezeichnen kann. Chevreul hat sich bestrebt durch seinen Farbenkreis¹⁹⁾ diesem Bedürfnisse abzuhelfen. Er stellt, ausgehend von den drei einfachen Farben Roth, Gelb und Blau, 72 binäre Farbentypen her, welche in gleichen Abstufungen von einander fortschreiten; diese werden als Sektoren eines Kreises angeordnet. Mit jedem dieser 72 Typen werden Scalen von 20 Tönen je nach ihrer Intensität gebildet, indem man sie von dem rein weissen Centrum aus allmählig dunkler und dunkler macht, und zwar in gleichen Abständen, bis am äussersten Umfang die Nuance fast schwarz wird. So erhält man also 1400 Schattirungen. Dazu kommt nun noch eine Dämpfung (Trübung) durch allmähliges Hinzufügen von Schwarz, welches man in 10 verschiedenen Abstufungen hinzusetzt und damit 10 gedämpfte Farbenkreise bildet, deren letzter rein schwarz ist. Dies giebt 14400 Schattirungen, und hierzu kommen endlich noch 20 Töne von grau

zwischen rein weiss und rein schwarz. Mit Hülfe der 10 Farbenkreisel kann man also jede beliebige Nuance so bestimmen, dass sie jeder Andere wieder auffinden kann, und erst hierauf können sich eigentlich wissenschaftliche Forschungen über das Verhalten verschiedener färbender Substanzen gründen; auch sollten die Chevreul'schen Farbenkreisel ein sicheres Mittel der Verständigung zwischen dem Künstler, dem Färber oder Drucker und dem Consumenten abgeben. Es scheint aber die technische Herstellung immer gleicher Farbenkreisel zu grossen Schwierigkeiten begegnet zu sein; wenigstens haben sie durchaus nicht die gehoffte allgemeine Anwendung gefunden, und selbst von wissenschaftlicher Seite ist nur wenig Gebrauch davon gemacht worden, wesentlich von Havrez²⁰⁾ und Rosenstiehl²¹⁾. Einen ähnlichen Zweck, aber mit Ueberwindung jener technischen Schwierigkeiten, verfolgt Radde's internationale Farbenscala²²⁾.

Das technische Detail der Färberei gehört nicht hierher; im Folgenden soll nur angegeben werden, mit Hülfe welcher Farbstoffe die Hauptfarben auf Baumwolle, Wolle und Seide in den gewöhnlicheren Fällen dargestellt werden. Alles Detail, namentlich die ungeheure Menge der Einzelrecepte muss dem Specialstudium in technologischen Werken anheimgegeben werden.

Die Textilstoffe müssen als Vorbereitung für die Färbung gebleicht resp. entfettet werden, für hellere und zartere Nuancen vollständig, für dunklere weniger vollständig. Die Seide wird vor dem Färben gewöhnlich entschält, d. h. ihres Ueberzuges von Seidenleim beraubt; bei dem „Souple“-Genre fällt dies fort.

Blau erhält man auf Baumwolle und Wolle am solidesten in der Indigküpe. Indigcarmin ist viel weniger echt und wird zuweilen für Hellblau auf Wolle und Seide angewendet, hauptsächlich aber für Grün und Braun in Mischungen. Eisenblau oder Kaliblau (Berliner, Pariser, Raymond's, Turnbull's Blau) giebt namentlich auf Wolle sehr schöne Nuancen, wird aber auch auf Baumwolle und Seide angewendet. Blauholz wird nur wenig für Blau, meist vielmehr als Basis für Schwarz verwendet. Das Anilinblau (phenylirte Rosanilin) wird stark auf Seide, Wolle und Baumwolle gebraucht, weniger das theurere Diphenylaminblau. Zum Zeugdruck dient namentlich für feinere Möbelstoffe Kaliblau (als Dampfblau mit Ferrocyanzinn), ausserdem sehr stark Ultramarin mit Eiweiss, namentlich für Waschkattune.

Roth wird auf Baumwolle und Wolle am echtsten mit Krapp und den künstlich dargestellten Krappfarbstoffen, dem Alizarin, Flavopurpurin und Isopurpurin (welche bekanntlich mit dem Krapppurpurin nicht identisch sind), als Thonerdelack gefärbt und gedruckt. Die schönste und echteste Art von Krapproth auf Baumwolle ist das auf Anwendung einer Oelbeize beruhende Türkischroth. Auf Wolle und Seide war der Hauptfarbstoff für Roth sowohl in der Färberei als im Druck früher die Cochenille als Zinnoxylack; nächst dem für Wolle das Lack-Dye, für Baumwolle und Seide der Safflor; Rothholz giebt nur unechte Farben. Neuerdings haben die Theerfarbstoffe, vor allem Fuchsin, Safranin, Corallin, Eosin, Magdalaroth die anderen Roth auf Wolle (ausser Alizarin) und namentlich auf Seide fast ganz zurückgedrängt. Das früher einmal viel versprechende Murexid ist wieder verschwunden. Rothe Mineralfarben werden in der Färberei und dem Zeugdruck nur sehr wenig angewendet; höchstens etwas Zinnober im Kattundruck.

Gelb wird von sehr vielen Farbstoffen geliefert. Die wichtigsten sind: Quercitronrinde und das daraus dargestellte Flavon, dessen Zinnoxylack namentlich in der Wollfärberei Anwendung findet, der Thonerdelack auch in der Baumwollfärberei. Sehr viel verwendet werden auch der Thonerde- und Zinnlack des Gelbholzes beim Färben und Drucken, meist aber für Mischfarben. Die Gelbbeeren oder Kreuzbeeren werden als Lack derselben Basen, meist aber nur zum Druck, verwendet. Wau, Orlean und Berberitzen dienen hauptsächlich in der Seidenfärberei, das erstere auch für Wolle; Curcuma namentlich zu Mischfarben auf allen Textilstoffen, aber nicht zum Druck. Am wichtigsten für Gelb und Orange auf Baumwolle ist das Chromgelb und Chromorange; dann auch Rostgelb (Eisenhydroxyd). Von gelben und orange Theerfarben sind eine ganze Anzahl im Handel befindlicher Farben von theilweise wenig bekannter Constitution: Martius' oder Naphthalingelb, Chrysanilin, Phosphin, Helioxanthin, Chrysoidin, Tropaeolin etc.; sie werden mehr für Wolle und Seide angewendet, für welche auch Pikrinsäure und Corallin von Wichtigkeit sind.

Für Grün dienen in der Färberei und im Druck sehr häufig Mischungen von Blau und Gelb; z. B. Indigblau mit Chromgelb, Wau, Quercitron, Gelbbeeren, Pikrinsäure etc. Unter „Dampfgrün“ versteht man eine Mischung des mit Ferrocyanzinn bereiteten Dampfblaus mit Quercitron oder Kreuzbeeren. Im Kattundruck wird Guignet's Grün (Chromgrün) mit Eiweiss viel benutzt. Sehr be-

deutende Anwendung auf allen Textilstoffen für Färberei und Druck geniesst das Anilingrün (Methylgrün).

Violett (Lila, Purpur, Mauve u. dergl.) kann durch Orseille direct als substantiver Farbstoff auf Wolle und Seide gefärbt werden; sie wird aber jetzt fast ausschliesslich zu braunen, grauen und anderen Mischfarben benutzt, da sie für Violett selbst fast ganz, auf Seide vollständig von Anilinviolett verdrängt worden ist. Daneben wird auf Baumwolle noch immer im Krappdruck der Eisenoxyd-Alizarinlack sehr stark angewendet, auch zuweilen auf geöltem Grunde, wie beim Türkischroth. Ausserdem wendet man zur Hervorbringung der vielen hierher gehörigen Schattirungen alle möglichen Mischungen aus blauen und rothen Farbstoffen an.

Braune und fahle Farben werden auf Baumwolle namentlich durch Catechu, auch durch Manganbister und Alizarinlacke (Eisenoxyd mit Thonerde und Chromoxyd), auf Wolle mehr durch gerbstoffhaltige Substanzen hervorgebracht. Ausserdem dienen hierzu eine Menge von Combinationen gelber und rother mit grauen Farben, oder auch Blau, Roth und Grau. Von Anilinfarben ist namentlich das Manchesterbraun (Phenylbraun, Bismark) sehr in Anwendung.

Olive, Bronze und andere unbestimmte sogenannte Modefarben werden durch Combinationen namentlich von gelben, grauen und rothen Schattirungen hervorgebracht.

Schwarz ist nur ein sehr tiefes Grün, Blau oder Braun; am meisten beliebt ist das Blauschwarz, welches auf einem Grunde von Blauholz oder zuweilen von Indigo, für Seide von Berlinerblau, durch gerbsaures Eisen, also mit Hilfe von tanninhaltigen Substanzen, auch von Catechu, erzeugt wird. Das Hämatein-Eisenoxyd ist aber selbst schon schwarz; ebenso, und zwar noch echter, das Hämatein-Chromoxyd, und diese Blauholzlacke dienen in der That in grossem Maassstabe zum Schwarzfärben für alle Textilstoffe. Im Kattendruck wurde Schwarz früher meist durch einen Alizarin-Eisenoxydlack, in neuerer Zeit aber namentlich durch Anilinschwarz erzeugt.

Grau ist nur ein abgeschwächtes Schwarz und wird in der Färberei durch gerbsaures Eisen, Anilinschwarz, Nigrosin oder Indulin, im Druck bisweilen auch durch Russgrau mit Eiweiss hervorgerufen.

Die Operationen der Färberei und des Zeugdrucks können hier nur ganz andeutungsweise beschrieben werden. Diejenigen der Färberei sind natürlich sehr verschieden, je nachdem man lose Wolle, oder Garn, oder gewebte Zeuge zu behandeln hat, und je nach der Natur der Faser selbst. Alle zu färbenden Stoffe müssen vollständig genetzt, d. h. mit Wasser durchdrungen sein, und werden in den meisten Fällen vorher noch gründlich gewaschen. Das Eintauchen in die Färbflotte geschieht bei loser Waare in Körben u. dgl., bei Garnen in Strähnen, welche auf quer über das Farbbad gelegten Stöcken aufgelegt und in der Flüssigkeit beständig umgezogen werden; gewebte Zeuge sind meist auf einem Haspel aufgewunden und werden durch Umdrehung desselben in dem Farbbade umgezogen, oder auch durch dasselbe in Rollenkufern continuirlich durchgezogen, so dass der Stoff an einem Ende ungefärbt hinein-, am anderen Ende gefärbt hinausgeht; dieses Verfahren ist jedoch nicht anzuwenden, wo zur Färbung eine allmälige Erhöhung der Temperatur des Farbbades und längere Einwirkung desselben nothwendig ist. Wo eine einmalige Passage genügt, wendet man die Klotzmaschine an, bei der die überflüssige Menge des Bades durch Walzen, zwischen welchen das Gewebe beim Austritt hindurchgeht, ausgepresst wird. Die Temperatur des Färbebades wechselt ungemein nach der Art des Farbstoffes; doch wird Wolle meist in der Siedhitze oder in einer ihr nahen Temperatur ausgefärbt; bei Baumwolle kommen alle Temperaturen von der Lufttemperatur bis 100^o, bei Seide von 30^o bis 100^o vor. Ganz eigenthümlich ist das Färben mit Indigo in der Küpe, welche für Baumwolle kalt, für Wolle warm angewendet wird, und wobei die richtige Schattirung durch öfteres Eintauchen in die Küpe und Vergrünen an der Luft entsteht. — Auf das Ausfärben folgt jederzeit ein gründliches Spülen, gewöhnlich in mechanischen Waschmaschinen; dann Ausringen, welches übrigens auch während des Färbens schon oft eintreten muss und welches im grösseren Maassstabe gewöhnlich durch Centrifügen besorgt wird; endlich das Trocknen und zuweilen das Appretiren.

Wenn nicht gleich in einem Farbbade ausgefärbt werden kann, sondern z. B. erst eine Beize, dann die eigentliche Farbe aufgetragen werden muss, oder wenn mehrere Farben hinter einander aufzufärben sind, z. B. Blauholzschwarz auf einem küpenblauen Grunde, so muss man meist die Waare inzwischen auch vollständig waschen, kann aber natürlich das Trocknen unterlassen. — Viel complicirter als die gewöhnlichen Operationen des Färbens sind diejenigen der Türkischrothfärberei.

Die Operationen des Zeugdrucks erfordern sehr complicirte Maschinen und das Zusammenwirken des componirenden Künstlers, des Graveurs, des Coloristen und des ausübenden Druckers. Die Farben oder Beizen werden hier stets mit einem Verdickungsmittel vermischt, um nicht auf dem Zeuge auszulaufen und um somit das Muster genau zu reproduciren; das Verdickungsmittel wird bei den späteren Operationen wieder abgewaschen. Als solche nimmt man u. a. Stärkleister, geröstete Stärke, Dextrin, arabisches Gummi, Traganth und viele andere. Die Wahl der Verdickungsmittel ist durchaus nicht gleichgültig, sondern muss den Farben und auch dem Muster genau angepasst werden. Das Muster selbst wird entweder erhaben, in der Art des Holzschnittes, oder vertieft, in der Art des Kupferstiches, gravirt; im ersteren Falle auf Holzblöcke (Model), im zweiten auf Walzen von Kupfer oder Rothguss. Die Model dienen fast immer für den Handdruck; nur für den „Blaudruck“ von Schutz- und Aetzpapp wendet man eine den Handdruck nachahmende Maschine, die Perrotine, an. Der Handdruck wird noch immer für sehr grosse Muster, wie bei Möbelstoffen, Teppichen, Foulards etc. und dann, wenn nur eine beschränkte Menge des Musters gedruckt werden soll, angewendet; namentlich aber zum nachträglichen Einpassen von Farben, welche unmöglich durch ein früher angewendetes Bad mit durchgehen können. Ausser in den oben genannten Fällen wendet man stets den Walzendruck an, wobei die Walzen am Umfange einer grossen Trommel angebracht sind, um welche das Zeug sich auf einer Unterlage und einem endlosen Gewebe bewegt. Die Walzen nehmen die Farbe aus einem Troge auf; der Ueberschuss derselben wird durch eine elastische stählerne Klinge, den Rakel, hinweggenommen, so dass sie nur in den das Muster darstellenden Vertiefungen bleibt, und indem dann die Walze mit grosser Kraft gegen das am die Trommel gehende Zeug gepresst wird, giebt sie ihre Farbe an das letztere ab. Es müssen natürlich ebenso viel Model oder Walzen vorhanden sein, als Farben zu drucken sind, und dieselben müssen ganz genau in einander eingreifen.

Die gedruckten Zeuge werden sofort getrocknet, damit sich die Farben nicht verwischen, wozu sie meist dicht an geheizten Eisenplatten, aber ohne diese zu berühren, vorbeigeführt werden. Dann werden sie, wenn die Natur der Farben oder Beizen dies erfordert, in dem Oxydationsraume bei mässiger, feuchter Wärme „gehängt“; hierauf folgt dann eine vollständige Fixirung der Beizen oder Farben durch verschiedene Operationen, so z. B. beim Krappdruck durch das Kuhkothbad, auf welches das Ausfärben im Krappbade folgt. In anderen Fällen braucht man Passagen durch andere Bäder, z. B. ein solches von Kaliumbichromat, wenn man auf mit Bleiacetat gebeizten Stellen Gelb erzeugen will. In vielen Fällen wird der Farbstoff schon für sich oder zugleich mit den Beizen aufgedruckt und dann durch Dämpfen (s. oben) auf der Faser befestigt; dasselbe gilt vom Eiweissdruck. Man unterscheidet als Dampffarben solche Farben, welche sich auf diese Weise befestigen lassen; unter Applications- oder Tafelfarben versteht man solche, welche nicht einmal ein Dämpfen zur Befestigung brauchen, sondern nach dem Drucken durch einfaches Hängen u. dergl. fixirt werden. Körperfarben nennt man die nur mechanisch, besonders durch Eiweiss, auf der Faser befestigten. — Es folgt schliesslich noch Auswaschen, Ausschleudern und Trocknen, entweder in Hängerräumen oder auf mit Dampf geheizten Metallcylindern.

Jede Druckerei hat in der Regel nur einen oder wenige „Style“ (Genres), welche sie fast ausschliesslich cultivirt; die einen Möbelstoffe, die anderen Kattune, andere Futterzeuge; einige Krappdruck, andere Blaudruck u. s. f. Unter Blaudruck versteht man die Erzeugung von weissen oder gefärbten Mustern auf küpenblauem Grunde durch die Wirkung von Schutzpapp (Reserven) oder Aetzpapp (Enlevagen). Der Schutzpapp besteht aus stark verdickten Oxydationsmitteln, welche das Indigweiss schon in Blau verwandeln, ehe es in die Faser eindringen kann, also an den bedruckten Stellen das Gewebe weiss lassen; der Aetzpapp aus solchen Mitteln, welche das schon gefärbte Blau an den bedruckten Stellen wieder zerstören. Wenn dem Schutzpapp Beizen für andere Farben beigemischt werden, so kann man diese später durch besondere Bäder an Stelle von Weiss an den bedruckten Stellen hervorufen; z. B. durch Beizen mit Bleiacetat und Ausfärben im Chrombade Gelb, oder auf hellblauem Grunde Grün; durch Thonerdebeizen im Krappbade Roth etc. Man nennt diesen Styl: Lapidruck.

L—e.

Färberröthe syn. Krapp.

Fäulniss s. S. 216.

Fäulnisswidrige Mittel s. unter Fermente (S. 224).

Fagin s. unter Buche (Bd. II, S. 268).

Fagus s. Buche (Bd. II, S. 267).

Fahlerze werden verschiedene Minerale genannt, welche in der Krystallisation (als tesserale, meist tetraëdrisch-hemiëdrische) und im Aussehen (als metallisch glänzende, graue undurchsichtige) verwandt sind und im Allgemeinen bei mannigfacher Verschiedenheit eine gewisse Analogie der Zusammensetzung zeigen. Sie sind Verbindungen von Sb_2S_3 oder As_2S_3 (Antimon- oder Arsen-Fahlerze, antimonische oder arsenikalische) oder enthalten beide zusammen, mit verschiedenen Basen, besonders Cu_2S mit FeS , ZnS , PbS , HgS , Ag_2S , deren Mengen unter einander bedeutend wechseln. Trotz der oft erheblichen Differenzen der Analysen hielt man an dem Verhältniss des Schwefels in den Basen zu dem in R_2S_3 gleich 4 : 3, fest und unterschied nach den vorherrschenden Basen Kupfer-, Silber-, Blei- und Mercur-Fahlerze. Der geringe bis bedeutende Silbergehalt verschaffte den Fahlerzen auch den Namen Giltigerze, und nach der wechselnden grauen Farbe wurden Schwarz-, Grau- und Weiss-Giltigerze unterschieden, sowie nach dem Wechsel der Farbe dunkle und lichte Fahlerze. Als Speciesname wird Fahlerz für den Tetraëdrit gebraucht.

Wenn auch nicht verkannt werden kann, dass so mannigfach zusammengesetzte Mineralvorkommnisse, wie die Fahlerz genannten, nicht eine einzige Species bilden, so zeigen die zahlreichen Analysen¹⁾, dass die Trennung nach den Bestandtheilen zugleich mit Berücksichtigung der Eigenschaften schwierig ist. Nach C. Rammelsberg bestehen die Fahlerze aus den isomorphen Verbindungen $4R_2S \cdot Sb_2S_3$, $4R_2S \cdot As_2S_3$, $4RS \cdot Sb_2S_3$ und $4RS \cdot As_2S_3$, in denen $R_2S = Cu_2S$ oder Ag_2S , dagegen $RS = FeS$, ZnS , HgS oder PbS ist. Er trennte wesentlich drei Gruppen: die Antimonfahlerze, die Antimonarsenfahlerze und die Arsenfahlerze, welche vor dem Löthrohre mehr oder weniger leicht schmelzbar durch die Reactionen auf Antimon und Arsen unterschieden werden. Bei den Antimonfahlerzen wechselt Cu_2S und Ag_2S in mannigfachen Verhältnissen einerseits, sowie FeS und ZnS andererseits, während im Allgemeinen R_2S vor RS vorherrscht. Unter diesen trennte man als Tetraëdrit diejenigen, welche vorwaltend Cu_2S enthalten, nebenbei RS . Derselbe als tetraëdrisch-hemiëdrisch durch vorherrschende Ausbildung von Tetraëder und Trigondodekaëder und mannigfache Combinationen ausgezeichnet, auch derb und eingesprengt vorkommend ist eisenschwarz bis stahlgrau mit schwarzem bis dunkelrothem Striche, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat $H. = 3$ bis 4 und specif. Gew. = $4,7$ bis $5,1$.

Das Antimonfahlerz mit hohem Silbergehalte wird Freibergit genannt, nach dem Vorkommen auf der Habacht-Fundgrube bei Freiberg.

Die Antimonarsenfahlerze unterschied C. Rammelsberg als mercurfreie und mercurhaltige. Bei jenen ist der Arsengehalt gering bis nahezu $1Sb_2S_3$ auf $1As_2S_3$, und die mit geringem Arsengehalte zählen zum Tetraëdrit. Bei den mercurhaltigen ist der Arsengehalt untergeordnet, nach dem Vorkommen von Schwatz in Tirol wurden sie Schwatzit genannt.

Die Arsenfahlerze sind auch vorwaltend kupferhaltig und zu ihnen gehört der Tennantit von Redruth in Cornwall, dessen Strich bei dunkelbleigräuer bis eisenschwarzer Farbe dunkel röthlichgrau ist und welcher das specif. Gew. = $4,35$ bis $4,70$ hat. Vor dem Löthrohre zerknistert er, verbrennt mit blauer Flamme und Arsengeruch und schmilzt zu magnetischer Schlacke. — Bemerkenswerth ist noch das Polytelit genannte Bleifahlerz, das lichte Weissgiltigerz von der Grube Himmelsfürst bei Freiberg in Sachsen, welches das specif. Gew. = $5,465$ hat, bleigrau und krystallinisch-körnig ist. Nach C. Rammelsberg²⁾ enthält es $38,36$ Blei, $5,78$ Silber, $6,79$ Zink, $3,83$ Eisen, $0,32$ Kupfer, $22,53$ Schwefel und $22,39$ Antimon (aus dem Verlust). Kt.

Fahlglanz, Fahlit syn. Fahlerz.

Fahlnit in Talkschiefer von Fahln in Schweden, für eine Pseudomorphose nach Dichroit gehalten, undeutliche Krystalle bildend oder derb und eingesprengt, zweifelhafte Spaltungsflächen nach einem rhombischen Prisma von $109\frac{1}{2}^\circ$, mit muscheligen, unebenen und splittigerem Bruche; dunkelgrün, gelb, braun, wachsglänzend, kantendurchscheinend bis undurchsichtig. $H. = 2,5$ bis $3,0$; specif. Gew. = $2,5$ bis $2,8$. Vor dem Löthrohre an den Kanten schmelzbar zu weissem blasigen Glase; in Säuren unlöslich. Nach den Analysen von Hisinger³⁾ und Trolle-Wachtmeister⁴⁾ ein wasserhaltiges Thonerdesilicat mit Eisen- und Manganoxydul und Magnesia. Kt.

¹⁾ S. Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. 2, S. 104 ff. — ²⁾ Pogg. Ann. 68, S. 515. —

³⁾ Afhandl. i Fis. 4, p. 210. — ⁴⁾ Jahresber. Berz. 8, S. 213.

Fahlunit, harter ist brauner Dichroit von Fahlun in Schweden, zum Theil schon pseudomorph, äusserlich Fahlunit geworden.

Famatinit aus der Sierra Famatina in der argentinischen Republik in Süd-Amerika, auf Gängen mit Enargit vorgekommen, derb und eingesprengt, graulich-kupferroth mit schwarzem Striche, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat $H. = 3,5$ und specif. Gew. = 4,39 bis 4,59. Der von der Grube Mejicana Upulungos und der von der Grube Mejicana Verdione nach Siewert¹⁾ $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_5$. A. Frenzel²⁾ hält ihn für isomorph mit Luzonit, wahrscheinlich für klinorhombisch. An denselben reiht sich ein im Aussehen ganz ähnliches Mineral von Cerro de Pasco in Peru mit specif. Gew. = 4,39, welches nach A. Frenzel³⁾ nahezu gleich viel As und Sb enthält und zwischen Famatinit und Luzonit steht.

Kf.

Faradayin s. unter Kautschuk, Kautschuköl.

Faraeolith s. Thomsonit.

Farben, ihre Erkennung und Unterscheidung auf Gespinnsten, Geweben, Leder und Papier. Der chemische Nachweis eines Farbstoffes oder mehrerer auf den genannten Substraten gelingt mit der wünschenswerthen Sicherheit nur, wenn man dabei nach den Grundsätzen der Mineralanalyse verfährt. Diese geht wie bekannt von der Voraussetzung aus, dass alle bekannte Stoffe in dem Gegenstande der Untersuchung wenigstens vorhanden sein können und sie ist eine Restmethode. Sie scheidet aus der Gesamtzahl der Stoffe zuerst grössere Abtheilungen, dann immer kleiner werdende Gruppen nach und nach aus, bis sie zu dem Rest, d. i. dem einzelnen Bestandtheile gelangt*).

Die Farbenanalyse ist theils schwieriger, theils leichter ausführbar als die Mineralanalyse. Schwieriger, weil vollständige Trennung der Bestandtheile eines Gemisches nur selten gelingt; leichter, weil die Anzahl der Farbstoffe eine verhältnissmässig geringe ist und die Hauptabtheilungen durch das äussere Ansehen der Farben sich von selbst ergeben. Dieses lässt zugleich erkennen, ob die Farben im optischen Sinne einfache, oder zusammengesetzt sind, und im letzteren Falle, ob sie zwei (zweitheilige Farben) oder drei (dreitheilige Farben, Braun und Schwarz) Farbenelemente enthalten. Die optisch zusammengesetzten Farben sind jedoch nicht nothwendig auch chemische Gemische, denn häufig lässt sich mit einem einzigen Farbstoffe eine optisch gemischte Farbe herstellen. Andererseits kommt es vor, dass eine optisch einfache Farbe mit Hülfe zweier chemisch verschiedener Farbstoffe erzeugt ist (Doppelfarben), z. B. Blau aus Kúpenblau mit Holzblau; Indigcarmin mit Anilinblau u. s. w.

Innerhalb der natürlichen Abtheilungen lassen sich zuerst zwei Gruppen unterscheiden, die der unmittelbaren und der mittelbaren Farbstoffe. Die ersteren verbinden sich direct mit der Faser, die letzteren bedürfen dazu eines Zwischenmittels, der Beizen, als welche Thonerde-, Zinn-, Eisen- und Kupfersalze am meisten angewendet werden. Hierbei verbinden sich die Farbstoffe mit der Beizbase zu sogenannten Lacken, welche entweder die Farbe des Farbstoffes unverändert, oder nur wenig modificirt besitzen (Thonerde- und Zinnlacke), oder ganz neue Farben darstellen (Eisen- und Kupferlacke). Die unmittelbaren Farbstoffe sind überhaupt oder unter den gegebenen Verhältnissen nicht fähig, Verbindungen mit den Beizbasen einzugehen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, bei der Analyse diese beiden Gruppen in genügender Weise zu trennen, wenn man den gefärbten Stoff mit Wasser oder Weingeist wiederholt und bis zur Erschöpfung auskocht. Die unmittelbaren Farbstoffe verlieren nämlich durch ihre Verbindung mit der Faser ihre Löslichkeit in den ihnen zukommenden Lösungsmitteln nur insoweit, als ein kleiner Theil davon von der Faser hartnäckig festgehalten wird. Die Lacke der mittelbaren Farbstoffe dagegen sind in neutralen Lösungsmitteln unlöslich; sie lösen sich jedoch in schwefelsaurer Thonerde, Zinnsalz, concentrirter Essigsäure, auch in Weingeist und Wasser wenn diesen etwas Salzsäure oder Oxalsäure beigemischt worden ist. Dennoch kann es (in der Regel nur bei schlecht gespülten Stoffen oder stark gefärbten Tuchen) vorkommen, dass ein geringer Theil des mittelbaren Farbstoffes von Weingeist oder Wasser abgezogen wird, weil derselbe nicht mit der Beizbase verbunden ist, sondern nur durch einfache Ad-

¹⁾ N. Jahrb. f. Min. 1874, S. 537. — ²⁾ Ebend. 1877, S. 303. — ³⁾ Ebend. 1875, S. 315, 679.

* Ein solches Verfahren ist auf die Analyse der Zeugfarben zuerst angewendet worden in der Schrift „Die Prüfung der Zeugfarben und Farbmateriale“ von W. Stein.

häsion auf der Faser haftet. Dieser Fall ist jedoch leicht zu erkennen, wenn man der Lösung etwas essigsäure Thonerde zusetzt, bei 100° zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Weingeist kalt oder warm behandelt. War nur ein mittelbarer Farbstoff vorhanden, so hat sich derselbe mit Thonerde verbunden und ist unlöslich geworden. War nur ein unmittelbarer Farbstoff vorhanden, so hat er seine Löslichkeit behalten. Waren endlich beide Arten zugleich abgezogen worden, so geht zuletzt der unmittelbare Farbstoff in Lösung und der mittelbare bleibt als Lack zurück.

Es ist ferner möglich, dass ein mittelbarer Farbstoff von Weingeist abgezogen wird, wenn er durch ein organisches Beizmittel mit der Faser verbunden ist, wie es z. B. im Türkischroth theilweise der Fall ist.

Andererseits wird bisweilen ein unmittelbarer Farbstoff durch Weingeist nicht oder sehr unvollkommen abgezogen, wenn der Stoff stark appretirt oder nur schwach gefärbt ist. In einem solchen Falle ist die Appretur auf geeignete Weise zu beseitigen.

Ausser diesen beiden Hauptgruppen lassen sich leicht noch Untergruppen bilden, wie im Folgenden gezeigt werden wird, wo allerdings nur das Wesentlichste über Gruppierung, Erkennung und Unterscheidung der wichtigsten Farben angeführt werden kann und bezüglich des rein praktischen Theils der Untersuchung auf die oben citirte Schrift verwiesen werden muss.

I. Rothe Farben.

1. Unmittelbare Farbstoffe.

a. Der wässerige Abzug fluorescirt nicht.

Anilinroth (Fuchsin, Azalein, Magenta, Solferino, Rosein u. s. w.). Die Flüssigkeit wird sowohl durch Salzsäure, als durch Ammoniak entfärbt. In einer eben bis zur Entfärbung ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit färbt sich Wollgarn beim Erwärmen roth; die durch viel Salzsäure entfärbte giebt ihren Farbstoff an Wolle nicht ab. Weder die einfache, noch die ammoniakalische oder salzsaure Lösung giebt an Aether oder Chloroform etwas ab, dagegen nimmt Amylalkohol den Farbstoff vollständig auf.

Toluidinroth (Safranin, Saflorin) unterscheidet sich von Anilinroth durch die grüne Fluorescenz seiner weingeistigen Lösungen, durch sein Verhalten gegen Salzsäure, welche denselben, reichlich zugesetzt, nicht entfärbt, sondern die Farbe der wässerigen in Violett, der alkoholischen in Blau verwandelt, ferner dadurch, dass die stark ammoniakalische Lösung durch Wolle vollständig ausgefärbt werden kann, indem diese sich rosa färbt, und dass jene ihren Farbstoff ebenso vollständig an Chloroform abgiebt. Dieses Verhalten kann zur Trennung des Safranin vom Anilinroth benutzt werden.

Orceinroth (Flechtenroth, Orseille, Persio) wird erkannt und unterschieden durch das folgende Verhalten. Seine Lösung wird durch Salzsäure gelbroth, durch Ammoniak violett gefärbt. Die sowohl von Ammoniak als Salzsäure freie Lösung giebt an Aether den Farbstoff vollständig ab, wodurch sich Orceinroth von den beiden vorhergehenden trennen lässt. Auf Zusatz von Ammoniak geht der Farbstoff mit violetter Farbe vollständig, auf Zusatz von Salzsäure mit gelbrother Farbe zum Theil an das Wasser zurück. Aus der selbst nur schwach ammoniakalischen Lösung nimmt Wolle keinen Farbstoff auf, während die saure Lösung vollständig ausgefärbt werden kann.

b. Der wässerige Auszug besitzt einen grünen Reflex.

Resorcinroth (wasserlösliches Eosin, Tetrabromfluorescein-Kalium). Die Fluorescenz verschwindet nicht durch Alkalien. wird aber von Salzsäure aufgehoben, indem zugleich die Farbe selbst verschwindet oder verblasst. Wolle färbt sich in der salzsauren Lösung gelbroth, beim Auswaschen in Rosa übergehend; in der ammoniakalischen Lösung sogleich rosa.

c. Durch Weingeist abziehbar.

Carthaminroth (Safforroth). Weingeist färbt sich gewöhnlich nur schwach, Wasser kaum merklich. Wasser mit einem Tropfen Ammoniak zieht die Farbe von dem Stoffe vollständig mit gelblicher Farbe ab, und Wolle nimmt in dieser Lösung keine Farbe an.

2. *Mittelbare Farbstoffe.*

Durch schwefelsaure Thonerde abziehen.

a. Die Flüssigkeit besitzt einen schwachen grünlichen Reflex.

Krapproth. Es kommt als Krapprosa und Türkischroth auf Baumwolle, als gewöhnliches Krapproth auch, jedoch nur ausnahmsweise, auf Wolle vor. Der Reflex der Flüssigkeit rührt von Purpurinthonerde her, die auf den mit Krapp oder Garancin gefärbten Stoffen nie zu fehlen scheint, während sie auf den mit künstlichem Alizarin gefärbten Stoffen nicht immer vorkommt.

b. Die Flüssigkeit fluorescirt nicht und wird durch schweflige Säure nicht gebleicht.

Alizarinroth, auf Baumwolle als Rosa und Türkischroth. Türkischroth, wie es auch dargestellt sein mag, giebt an kochenden Weingeist etwas Farbstoff ab, reichlich abgezogen wird derselbe mit goldgelber Farbe durch kochendes Essigsäurehydrat. Wird diese Flüssigkeit in Wasser gegossen, so trübt sie sich, durch Schütteln mit Aether wird sie wieder klar und der Farbstoff geht vollständig an den Aether (Unterschied vom nachfolgenden Cochenilleroth).

Cochenilleroth (von der Cochenille oder vom Färberlack, *Lack dye*, stammend) wird durch kochendes Essigsäurehydrat mit gelbrother Farbe abgezogen. Zumischung von Wasser bringt keine Trübung hervor und Aether nimmt beim Schütteln mit dieser Mischung den Farbstoff nicht auf. Durch Erwärmen des Stoffes mit Bleiessig geht die Farbe in Violett über.

c. Die Flüssigkeit wird durch schweflige Säure gebleicht.

Brasilinroth (von Fernambuk-, Brasilien-, Costarica- und Japanholz stammend) wird durch kochende Essigsäure mit gelber Farbe abgezogen, wobei zugleich die Farbe des Stoffes in Gelb übergeht. Aether nimmt aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung den Farbstoff auf, Chloroform nicht.

Santalinroth (Santelholzroth) wird durch Essigsäure mit gelbrother Farbe abgezogen; der Stoff bleibt roth gefärbt. Chloroform nimmt aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung den Farbstoff mit röthlichgelber Farbe und schwachem grünlichem Reflex auf; auch an Aether geht der Farbstoff, jedoch ohne Reflex über. Ein Theil des Farbstoffes scheidet sich hierbei, in den meisten Fällen wahrscheinlich als Thonerdeverbindung, in rothen Flocken aus, welche sich zum Theil auf der Grenze beider Flüssigkeitsschichten absetzen, zum Theil in der wässrigen Schicht suspendirt bleiben und ihr das Ansehen geben, als ob sie noch gefärbt sei. Um sicher zu gehen, ist es daher rathsam, zu filtriren.

II. Gelbe Farben.

1. *Unmittelbare Farbstoffe.*

Durch Wasser abziehbar.

a. Die Flüssigkeit fluorescirt grün.

Resorcingelb. Leicht durch den auffälligen Reflex und dadurch zu erkennen, dass die Farbe des Stoffes beim Erwärmen mit Bromwasser in Roth übergeht, indem sich Eosin bildet.

b. Die Flüssigkeit fluorescirt nicht.

Pikringelb (Pikrinsäure, Anilingelb) ist von den anderen hierher gehörigen gelben Farbstoffen dadurch verschieden, dass es mit Wasser und Cyankalium erwärmt in die rothe Isopurpursäure übergeht.

Chrysanilin (gleichfalls als Anilingelb bezeichnet), leicht daran erkenntlich, dass es durch Salzsäure eine rothe Farbe mit blauem Stiche annimmt.

Naphtholgelb (Martiusgelb). Der wässrige Abzug wird durch Cyankalium nur schwach geröthet, durch Salzsäure in Lösung und auf dem Stoffe schwefelgelb bis nahezu entfärbt, beim Auswaschen mit Wasser kommt die Farbe wieder zum Vorschein. Die angesäuerte Lösung giebt beim Schütteln mit Chloroform den Farbstoff an dieses ab. Mit Martiusgelb lässt sich auch orangegelb färben.

Durch Weingeist abziehbar.

Curcumagelb. Die weingeistige Lösung, mit Borsäure kochend gesättigt, und dann reichlich mit Salzsäure versetzt, wird roth (Roseocurcumin). Wird die weingeistige Lösung mit Wasser und Chloroform geschüttelt, so geht der Farbstoff an letzteres mit grünem Reflex über.

2. Mittelbare Farbstoffe.

Durch schwefelsaure Thonerde abziehen.

a. Die Flüssigkeit fluorescirt blaugrün.

Moringelb (Gelbholzgelb) wird an der blaugrünen Fluorescenz der thonerdehaltigen Lösung sicher erkannt, wenn diese im durchfallenden Lichte kaum gelb gefärbt ist und auch beim Erhitzen bis zum Kochen ihre Fluorescenz beibehält.

b. Die Flüssigkeit fluorescirt nicht.

Quercetangelb (hierher gehört das Quercitrin und das daraus entstehende Quercetin der Rinde von *Quercus tinctoria*, wovon ein Gemisch als Flavin im Handel vorkommt, wie auch das in allen wesentlichen Punkten damit übereinstimmende Rhamnetin der persischen Beeren und das Melin der Blütenknospen von *Sophora japonica*).

Fisetangelb (der Farbstoff des Fisetholzes, von *Rhus cotinus*).

Luteolingelb (der Farbstoff des Wau, *Reseda luteola*).

Am leichtesten erkennt und unterscheidet man diese Farbstoffe durch ihr Verhalten gegen concentrirte (rauchende) Salzsäure und gegen Bleizuckerlösung.

Der Farbstoff des Fisetholzes, obgleich dem Quercetin nahe verwandt, unterscheidet sich doch in charakteristischer Weise dadurch, dass er sowohl von ätzendem Natron, als von rauchender (nicht verdünnter) Salzsäure eine orangerothe Farbe annimmt.

Das Verhalten des Quercitrin- und Luteolingelb gegen Bleizuckerlösung beim Erwärmen gründet sich darauf, dass hierbei die Bleiverbindungen der Farbstoffe entstehen und diese verschieden gefärbt sind. Die Bleiverbindung des Luteolins ist goldgelb, die des Quercitrins orange gelb, die des Quercetins und Rhamnetins orangeroth.

III. Blaue Farben.

1. Unmittelbare Farbstoffe.

Durch Chloroform abziehbar.

Indigblau (Küpenblau). Chloroform färbt sich schon in der Kälte in Berührung mit dem Stoffe, doch nur schwach, blau. Dieses Verhalten genügt jedoch nicht allein, da es auch gewisse Sorten von Anilinblau giebt, welche sich etwas in Chloroform lösen. Die Chloroformlösung ist deshalb jedesmal abzdampfen und der Trockenrückstand mit concentrirter Schwefelsäure zu übergießen. Wenn die blaue Farbe dadurch bräunlichroth wird, so rührt sie von Anilinblau her.

Durch Weingeist abziehbar.

Anilinblau (Anilinblauschwefelsäure) ist von der Indigblauschwefelsäure, die bisweilen auch in geringer Menge an den Weingeist übergeht, dadurch verschieden, dass das Blau auf dem Stoffe durch Kochen mit angesäuerter Eisenchloridlösung nicht zerstört, durch Zinnchlorür nicht entfärbt und durch concentrirte Schwefelsäure bräunlichroth gefärbt wird.

Durch Wasser und einige Tropfen Ammoniak mit blauer Farbe abziehbar.

Indigblauschwefelsäure (Carminblau). Das Abziehen durch Ammoniak mit blauer Farbe kann zu einem zweifelhaften Resultate führen, wenn man dem Wasser zu viel Ammoniak zugesetzt hat. Das Blau wird in der Lösung, wie auf dem Stoffe, durch Kochen mit angesäuerter Eisenchloridlösung zerstört; durch Zinnchlorürlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur gebleicht und durch concentrirte Schwefelsäure nicht geröthet. Die letztere färbt sich vielmehr nach und nach blau.

2. Mittelbare Farbstoffe.

Durch Wasser und Salzsäure mit rother Farbe abziehbar.

Hämatoxylinblau (Holzblau) besteht aus der Verbindung des Hämatoxy-
lins und Hämateins mit Eisen und Kupfer und wird selten für sich allein gefärbt.
Häufig kommt es als Aufsatz auf Küpenblau vor und am meisten wird es in der
Schwarzfärberei verwendet. Es ist durch sein Verhalten gegen Wasser und Salz-
säure und dadurch, dass die rothe Farbe der salzsauren Flüssigkeit durch doppelt-
schwefligsaures Natron gebleicht wird, genügend charakterisirt.

Durch kein neutrales oder saures Lösungsmittel abziehbar.

Cyaneisenblau (Kaliblan) kann durch Kochen des Stoffes mit Ferricyan-
kalium und Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Ferrocyanalkalium in an-
gesäuerter Lösung auf mit Eisenoxyd gebeizte Stoffe dargestellt sein. Beide Arten
werden durch Erwärmen mit Wasser und wenig Aetznatron zersetzt, indem Ferro-
cyan in die Flüssigkeit übergeht und Eisen auf dem Stoffe zurückbleibt. Bei der
zweiten Art erscheint dies deutlich mit gelber Farbe, bei der ersten ist dies nicht
immer deutlich erkennbar. In beiden Fällen lässt sich aber das Ferrocyan in der
Flüssigkeit auf bekannte Weise darthun.

Die nächstfolgenden zusammengesetzten Farben sind entweder Combinationen
der vorher besprochenen einfachen, oder sie sind mit einem Farbstoffe direct ge-
färbt. Da die Combinationen sehr mannigfaltige sein können, so gestattet der Raum
nicht, sie hier einzeln alle zu besprechen. Ihre Untersuchung bietet indessen keine
Schwierigkeiten, wenn das bereits dargelegte Verfahren (auf einander folgende
Behandlung mit Wasser und Weingeist) befolgt und auf die gegebene Charakte-
ristik der einfachen Farben Rücksicht genommen wird. Im Folgenden sollen daher
nur die Farbstoffe, mit welchen mehrtheilige Farben direct gefärbt werden, beson-
ders angeführt, im Uebrigen aber bezüglich des Verfahrens nur das hervorgehoben
werden, was aus dem Vorhergehenden nicht zu entnehmen ist.

IV. Orange Farben.

Durch Wasser abziehbar.

Kresolgelb (Anilinorange, Victoriaorange). Der wässrige Abzug wird
durch Cyanalkalium kalt anfänglich auffallend entfärbt und nur nach und nach
beim Erwärmen schwach, mit bräunlichem Tone geröthet. Salzsäure entfärbt die
Flüssigkeit ebenfalls und diese trübt sich, wenn sie nicht zu verdünnt ist, von
ausgeschiedenem Nitrokresol. Chloroform nimmt damit geschüttelt dieses auf.
Der Stoff, welcher durch die Salzsäure beinahe entfärbt scheint, wird beim Aus-
waschen mit Wasser wieder orangegeb.

Durch Weingeist abziehbar.

Bixingelb (Orleansgelb). Wenn die weingeistige Lösung zur Trockne ver-
dunstet und mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht
wird, so geht die Farbe in Blau über, sofern das Bixin sich noch nicht durch die
Einwirkung des Luftsauerstoffs stark verändert hat. In diesem Falle verändert
sich die Farbe nur in Grün oder selbst Braungrün.

V. Violette Farben.

Durch Weingeist abziehbar.

Anilinviolett. Hiervon giebt es mehrere Arten, welche entweder durch
Oxydation des Anilin-Toluidin (auch Rosanilin) erhalten werden, oder aus Ros-
anilin durch Substitution entstehen. Als Repräsentant der ersteren lässt sich das
Mauvein betrachten, die letzteren sind entweder phenylirte oder methylirte u. s. w.
Rosaniline. Alle, wie sie auch entstanden sein mögen, zeigen manches Gemein-
schaftliche in ihrem Verhalten, was sie als Gemische oder Verbindungen von
blauen und rothen Körpern erscheinen lässt, obgleich sie in manchen Beziehungen
von solchen sich wieder unterscheiden. So geben alle, wenn man damit gefärbte
Stoffe mit Wasser auskocht, rothe Farbe an letzteres ab, und wenn man ihre

Lösungen nur unvollständig mit Wollengarn wiederholt ausfärbt, so erhält man zuerst Violett mit mehr Blau, später herrscht das Roth vor und die letzten Färbungen lassen sich von Fuchsin kaum unterscheiden. Zur Charakteristik der einzelnen mag das Folgende dienen:

1. Mauvein (Perkin's Violett). Wird der Stoff mit einem Gemische aus gleichen Raumtheilen Wasser und Salzsäure übergossen, so geht das Violett in der Kälte wie beim Erwärmen in Blau über und die Säure selbst färbt sich röthlich. Wenn der weingeistige Abzug mit Chloroform und Wasser ausgeschüttelt wird, so geht der Farbstoff nicht an letzteres über.

2. Phenylviolett mit der vorgenannten verdünnten Salzsäure, wie vorher behandelt, verändert seine Farbe zuerst in Blau, dann Blaugrün, Grün und zuletzt wieder in ein blasses Blau, während die Säure sich gelblich färbt. Der weingeistige Abzug, wie vorher behandelt, giebt allen Farbstoff an das Chloroform ab.

3. Aethyl- resp. Methylviolett (Hofmann's Violett).

a) Röthlich: Durch die Salzsäure, wie vorher, wird der Stoff grün (gelbgrün, grüngelb), die Säure gelb. Beim Auswaschen wird der Stoff wieder violett und zwar mit mehr Blau als vorher. Der weingeistige Abzug giebt einen Theil Farbstoff und zwar mit mehr Blau an das Chloroform ab, ein anderer Theil mit mehr Roth schwimmt in der wässerigen Mischung und bleibt beim Filtriren auf dem Filter, während das Filtrat kaum gefärbt ist.

b) Blau: Zeigt im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie a); das Grün des Stoffes ist aber ein dunkles Grün.

Durch Wasser abziehbar.

Orceinviolett (Orseilleviolett). Dieses Violett ist eine Alkaliverbindung des Orceïns und als solche in Weingeist nur wenig löslich. Dadurch unterscheidet es sich schon von den vorübergehenden und noch mehr durch sein Verhalten gegen Salzsäure, welche es gelbroth färbt.

VI. Grüne Farben.

Durch Weingeist abziehbar.

Anilingrün. Wie von den Violetten, so giebt es auch von den Grünen verschiedene Arten, die sich vom Rosanilin ableiten, und wie jene als Verbindungen von blauen und rothen, so erscheinen diese als Verbindungen von blauen und gelben Körpern. Die älteste Art ist das Aldehydgrün, welches sich von den übrigen durch seinen Schwefelgehalt unterscheiden lässt. Hat man dasselbe in Substanz vor sich, so genügt die Erwärmung mit Salzsäure allein, oder mit einer Mischung von Salzsäure und Zinnchlorür, um Schwefelwasserstoff zu entwickeln, welcher durch Bleipapier nachgewiesen werden kann. Liegt ein damit gefärbter Stoff vor, so lässt es sich auf dieselbe Weise auf Seide und Baumwolle, nicht aber mit Sicherheit auf Wolle erkennen, weil diese an und für sich bei gleicher Behandlung Schwefelwasserstoff entwickelt. Auch hat man zu berücksichtigen, dass beim Färben mit „Methylgrün“ der Stoff häufig mit Schwefel gebeizt wird. In diesem Falle wird ein weingeistiger Abzug mit Wasser und Chloroform geschüttelt, ein anderer mit überschüssigem Aetznatron zur scharfen Trockenheit abgedampft. Geht der Farbstoff vollständig an das Chloroform und entwickelt sich beim Abdampfen kein Amingeruch, entwickelt sich vielmehr beim Uebersättigen des Rückstandes ein schwach säuerlicher Geruch, so ist die Anwesenheit von Aldehydgrün dargethan.

Auf das Aldehydgrün folgt das

Jodgrün, von dem es verschiedene Arten giebt, nämlich das eigentliche jodhaltige Jodgrün (Jodwasserstoff-Jodmethylrosanilin), das Pikrinsäuremethylgrün (auch Jodgrün genannt), das Salpetersäuremethylgrün (kurzweg Methylgrün genannt) und das Chlorwasserstoff-Chlorzinkmethylgrün.

Gemeinsam ist denselben die Entwicklung von Methylamin beim Abdampfen ihrer Lösungen mit einem Ueberschusse von Aetznatron bis zur Trockne, wodurch sie sich gleichzeitig von Aldehydgrün unterscheiden.

Im jodhaltigen Grün lässt sich das Jod nachweisen, wenn man die Lösung desselben mit Aetznatronlauge erhitzt, bis die grüne Farbe durch Abscheidung der Basis des Farbstoffes verschwunden ist, oder sicherer noch, wenn man die Lösung mit Natronlauge wiederholt und so oft zur Trockne abdampft, bis der Rückstand nicht mehr blau, sondern braun erscheint. Man löst hierauf in Wasser, filtrirt, übersättigt mit Essigsäure, bringt Chloroform hinzu und mit dem Glas-

stabe nach und nach so viel Chlorkalklösung unter jedesmaligem Schütteln, bis das Chloroform sich roth gefärbt hat. Bisweilen nimmt letzteres durch die ersten Zusätze von Chlorkalk eine blaue Farbe an, wodurch man sich nicht beirren lassen darf, mit dem Zusätze von Chlorkalk fortzufahren. Falls man zu viel Chlorkalk zugesetzt hätte, kann das Jod leicht durch Zinkstaub vom Chlor befreit und an das Chloroform übergeführt werden. Trennt man die Chloroformschicht von der wässerigen und schüttelt sie mit Stärkelösung, so geht ein Theil des Jods an die Stärke.

Der weingeistige Abzug des Jodgrüns, reichlich mit Wasser verdünnt und mit Chloroform geschüttelt, giebt an dieses den Farbstoff nicht ab; farbstoffreiche Lösungen dagegen thun dies.

In diesem Verhalten stimmen mit dem Jodgrün das „Methylgrün“ und die Chlorzinkverbindung überein. Das letztere wird durch den Nachweis des Zinks unterschieden, das erstere negativ dadurch erkannt, dass weder Jod noch Zink darin nachweisbar sind. Uebrigens kann es als wirkliches Grün nur in Verbindung mit Pikrinsäure gefärbt werden und stimmt alsdann mit der Pikrinsäureverbindung aus dem Jodgrün überein. Ist daher der Charakter als methylyrtes Grün, wie oben, festgestellt, so ist die Pikrinsäure in dem weingeistigen oder wässerigen Abzuge durch Cyankalium erkennbar, sowie daran, dass der wässerige Abzug beim Schütteln mit Chloroform Farbstoff an letzteres (mit blauer oder grünlischer Farbe) abgiebt und die wässrige Schicht sich von Pikrinsäure gelb färbt.

VII. Braune Farben.

Braun entsteht, optisch genommen, durch Mischung von Roth, Gelb und Blau. Es ist rothbraun, gelbbraun (Olive) oder schwarzbraun (bei vorherrschendem Blau). Dem entsprechend stellt man es in der Färberei zwar unter Anwendung von rothen, gelben und blauen Farbstoffen her, doch wird es auch mit nur zwei Farbstoffen und selbst mit einem einzigen erhalten, wenn nur darin die drei Farbenbestandtheile im richtigen Verhältniss enthalten sind. Im Folgenden werden die direct braun färbenden Stoffe angeführt werden, bezüglich der combinirten Farben kann jedoch nur an einigen Beispielen das Verfahren der Untersuchung angedeutet werden.

1. Directes Braun.

Phenylbraun. Davon giebt es jetzt verschiedene Arten, die, auf verschiedene Weise dargestellt, auch etwas abweichende Eigenschaften zeigen. An Wasser und Weingeist giebt jede Art mehr oder weniger Farbstoff ab. Das Wasser färbt sich bräunlichroth bis rein gelb. Im letzteren Falle ist das Gelb nicht Pikrinsäure, und durch wiederholtes Auskochen kann es dem Stoffe so weit entzogen werden, dass er nun anstatt gelbbraun (Havannah) rothbraun erscheint. Durch Wasser und Natronlauge nimmt weder die Flüssigkeit, noch die ursprüngliche Farbe des Stoffes einen violetten Ton an, während im ersten Falle, wenn das Wasser sich bräunlichroth gefärbt hatte, ein solcher Ton entsteht. Weingeist färbt sich dunkel braunroth oder braungelb. Ammoniak färbt sich rothbraun oder bleibt farblos, während der Stoff sich stark entfärbt.

Anilinbraun ist in der Regel ein Abkömmling des Rosanilins und zeigt in Folge dessen ein an Anilinroth erinnerndes Verhalten. Wasser und Weingeist ziehen es nämlich mit bläulichrother Farbe ab. Durch Wasser und Ammoniak wird der Stoff zu schmutzig Gelb entfärbt.

2. Braun mit zwei Farbstoffen.

Häufig kommen vor:

Orseille — Pikrinsäure. Wasser zieht kochend beide Farbstoffe ab. Wenn dieser Auszug mit Aether geschüttelt wird, geht Orseillefarbstoff an den Aether, in der wässerigen Schicht befindet sich die Pikrinsäure.

Orseille — Gelbholz (Morin). Durch Auskochen mit Wasser wird Orseille abgezogen. Ist dies mehrmals wiederholt worden und kocht man nun mit Wasser und schwefelsaurer Thonerde aus, so zieht die Flüssigkeit den Reflex des Morins.

3. Braun mit drei Farbstoffen.

Fuchsin — Anilinbraun — Indigo. Wasser nimmt beim Kochen hauptsächlich Fuchsin auf. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, bis dieses kaum noch gefärbt wird, zieht Wasser mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung

bei gelinder Erwärmung die Indigblauschwefelsäure ab, und das Anilinbraun bleibt zurück.

Orseille — Curcuma — Indigo. Weingeist nimmt in der Kälte, Chloroform beim Erwärmen Curcuma auf. Am kürzesten ist es, mit gleichen Volumen Wasser und Salzsäure auszukochen. In diese Mischung gehen alle drei Farbstoffe über und lassen sich durch fractionirtes Ausfärben mit Wollgarn in der Wärme sehr gut von einander trennen. Zuerst nämlich färbt sich die Wolle durch Curcuma mit ganz wenig Orseille, sodann nimmt die zweite bis dritte Portion Wollgarn die Orseille so vollständig auf, dass der Indig mit rein blauer Farbe in Lösung bleibt. Um auch ihn auszufärben, ist die Flüssigkeit bis zu schwach saurer Reaction zu neutralisiren.

Fernambuk-, Santel-, Cochenille-Gelbholz-Küpenblau. Wasser nimmt bisweilen beim Kochen mit dem Stoffe Farbe auf. Man könnte hierdurch verleitet werden, die Anwesenheit der vorhergehenden Farbstoffe zu vermuthen, und hat sich daher von deren Abwesenheit besonders zu überzeugen.

Durch Auskochen des Stoffes mit Essigsäurehydrat lassen sich alle diese Farbstoffe auf folgende Weise erkennen. Man vermischt einen Theil der essigsauren Flüssigkeit mit viel Wasser, fügt einige Tropfen Aluminiumacetatlösung zu und filtrirt wenn nöthig, um den Reflex des Morins zu erkennen. Den grösseren Theil derselben schüttelt man mit Aether und setzt eine genügende Menge Wasser zu, um zwei Flüssigkeitsschichten zu erhalten. Der Aether nimmt Brasilin und Santalin (auch Morin) auf. Man lässt ihn verdunsten und behandelt den trocknen Rückstand mit Chloroform. An dieses geht nur das Santalin über. Nach vollständiger Entfernung desselben zieht man den Rückstand mit Wasser aus und erkennt in der entstandenen Lösung das Brasilin in seinem Verhalten gegen Alkalien einerseits, und doppelt-schwefligsaures Natron andererseits. In der wässrigen Schicht, nachdem sie wiederholt mit Aether ausgeschüttelt worden, ist der Cochenillefarbstoff enthalten. Aus dem mit Essigsäure extrahirten und nach dem Spülen getrockneten Stoffe lässt sich Küpenblau durch Chloroform abziehen.

VIII. Schwarze Farben.

Das Schwarz unterscheidet sich in optischer Beziehung von Braun durch einen Mindergehalt an Roth und einen Mehrgehalt an Blau. Letzteres wird daher beim Färben des Schwarz möglichst vermehrt, indem nicht bloss Indigblau, sondern auch Gerbstoff und Blauholz mit Eisenbeize, sowie Cyaneisenblau verwendet werden. Uebrigens lässt es sich auch mit einem einzigen Farbstoffe herstellen.

1. Schwarz mit einem Farbstoffe.

Chromschwarz (mit Blauholz und Kaliumbichromat dargestellt). An kochendes Wasser giebt es gewöhnlich keinen Farbstoff ab; reichlich dagegen an Wasser und Salzsäure mit rother Farbe, während der Stoff selbst sich röthet. Durch Zusatz von Zinnchlorür zur Flüssigkeit verschwindet die Farbe nicht, sondern wird nur im Tone verändert. Wenn man den Stoff mit Natronlauge und Natriumnitrat kocht, abdampft und verbrennt, so erhält man im Rückstande Natriumchromat. Der Nachweis des Chroms gelingt übrigens auch noch einfacher durch Auskochen des Stoffes mit Chlorkalklösung, wobei Calciumchromat gebildet wird.

Anilinschwarz wird bis jetzt nur im Zeugdruck benutzt und dürfte auch in der Färberei nicht leicht Eingang finden, da das Färben damit grosse Schwierigkeiten bietet und das ihm vollkommen ebenbürtige Chromschwarz nicht allein sehr lichttucht, sondern auch leicht zu färben ist.

Durch kochendes Wasser wird es gewöhnlich mit rother Farbe etwas abgezogen, auch durch Wasser und Salzsäure. Aus diesen Lösungen kann es durch schwefelsaure Thonerde und Ammoniak mit violetter Farbe vollständig ausgefällt werden. Es zeigt also ein dem Chromschwarz ähnliches Verhalten, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass die rothe Farbe der genannten Flüssigkeiten durch Zinnchlorür stark gebleicht und der Stoff bei Behandlung mit Wasser und Salzsäure nicht geröthet wird. Wenn es unter Anwendung von Kaliumbichromat dargestellt worden ist, findet sich übrigens Chrom bei gleicher Behandlung, wie die für Chromschwarz angegebene.

2. Schwarz mit mehreren Farbstoffen.

In einem solchen Schwarz hat man ausser den beim Braun erwähnten Farbstoffen noch aufzusuchen Gerbstoff und Cyaneisenblau. Auch kann in Frage

kommen, ob neben Blauholz- noch Rothholzfärbstoff vorhanden sei. Hierzu ist Folgendes zu erwähnen:

Der Gerbstoff geht, wenn er reichlich vorhanden ist, schon durch Kochen mit Wasser in Lösung; wenn nicht, so ist der Stoff mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff in Weingeist auszukochen, die Flüssigkeit im Wasserbade abzdampfen und der Trockenrückstand mit Wasser zu extrahiren. Nachdem, wenn es nöthig, filtrirt worden ist, prüft man mit Hausenblasenlösung (eine blosse Färbung durch Eisenlösung genügt nicht, da auch Gelbholz mit Eisen dunkelfarbige Verbindungen bildet).

Das Cyaneisenblau ermittelt man am einfachsten dadurch, dass man den Stoff wiederholt mit Wasser und Salzsäure oder mit Essigsäurehydrat auskocht (diese Auskochung kann wie bei den braunen Farben zur Aufsuchung anderer Farbstoffe benutzt werden) und zuletzt, wenn nur noch wenig abgezogen wird, mit Chlorkalklösung, welche durch Essigsäure angesäuert wird, erwärmt. Der Stoff färbt sich nach und nach, oft erst nach mehrstündigem Stehen, blau und das Cyaneisenblau wird auf bekannte Weise constatirt.

Zum Nachweise des Fernambukfarbstoffes neben dem des Blauholzes kann die vorhin erwähnte essigsäure Flüssigkeit benutzt werden, indem man dieselbe mit Salpetersäure kocht und schliesslich zur Trockne abdampft. Das Brasilin geht hierdurch in eine Nitroverbindung über, deren Lösung Wollgarn dauernd gelb färbt, die aber weder das Verhalten der Pikrin- noch der Styphininsäure zeigt. Immerhin ist sie für die Anwesenheit von Rothholzfärbstoff charakteristisch, da der des Blauholzes eine solche Substanz nicht liefert. W. St.

Fargit, ein dunkelrother kalkhaltiger Natrolith von Glenfarg in Fifeshire in Schottland ¹⁾.

Farinzucker s. Zucker.

Farnkrautwurzel. Das ätherische Extract des Wurzelstockes von *Aspidium Filix Mas*, als *Extractum Filicis maris* officinell und vielfach als Mittel gegen den Bandwurm gerühmt, enthält neben Filixsäure und Filixgerbsäure (s. Bd. I, S. 825) Fette, aus welchen durch Verseifen Palmitinsäure und Oelsäure erhalten wird; letztere, die Filixolinsäure von Luck ²⁾, ist nach ihm identisch mit der gewöhnlichen Oelsäure.

Faroëolith, orthorhombisch, meist kugelige Gruppen, doch auch tafelartige Krystalle durch die vorherrschenden Längsflächen in Combination mit den Quer- und Basisflächen, auch mit dem Prisma $\infty P = 127^{\circ} 20'$; vollkommen spaltbar parallel den Längs-, weniger den Quer-, unvollkommen nach den Prismenflächen; farblos bis weiss, ins Blauliche, glasglänzend, perlmutterartig auf den Längs- und entsprechenden Spaltungsflächen, durchsichtig bis durchscheinend, hat $H. = 4,5$ und specif. Gew. = 2,1 bis 2,2. Vor dem Löthrohre schmelzen dünne Splitter zu glasigem Email. In Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Nach Heddle ³⁾ der von der Hebrideninsel Skye, nach H. Haw ⁴⁾ der von Port Georg, Grafschaft Annapolis in Neuschottland und F. v. Kobell ⁵⁾ der aus Island dem Thomsonit verwandt, natronhaltig, mit nahezu 2 Na₂O auf 5 CaO; doch reicher an Kiesel-Kt.säure.

Fasciculit, büschelförmig gruppirter Amphibol in Glimmerschiefer.

Faser, vegetabilische, Pflanzenfaser s. Cellulose (Bd. II, S. 459).

Faseralaun syn. Halotrichit.

Faserblende ist faseriger Wurtzit und Sphalerit.

Faserdatolith syn. Botryolith.

Faserkiesel syn. Fibrolith.

Faserquarz s. unter Quarz.

Faserresin syn. Oxalit.

Faserstoff, thierischer syn. Fibrin s. Bd. II, S. 1143.

Faserzeolith ist faseriger Natrolith, Skolezit und Mesolith genannt worden, der faserige Wavellit aus Missverständniss.

¹⁾ Heddle, Phil. Mag. [4] 11, p. 272; 13, p. 50. — ²⁾ Jahrb. pr. Pharm. 22, S. 153. — ³⁾ Phil. Mag. [4] 13, p. 50; 15, p. 28. — ⁴⁾ J. pr. Chem. 75, S. 460. — ⁵⁾ Münch. Acad. 1866, Juni.

Fassait ist Augit aus dem Fassathale.

Fatisciren s. Verwittern.

Faujasit, tesseral, $O, \frac{6}{5} O \frac{6}{5} . O$, Zwillinge nach O , deutlich octaëdrisch spaltbar, im Bruche muschelrig. Farblos bis braun, diamant- bis glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, spröde, hat $H. = 5,0$ bis $6,0$ und specif. Gew. = $1,923$. Vor dem Löthrohre sich aufblähend zu weissem Email schmelzbar, in Salzsäure zersetzbar. Der aus doleritischen Mandelsteinen von Salsbach am Kaiserstuhle im Breisgau ergab nach A. Damour¹⁾ $49,36$ Kieselsäure, $16,77$ Thonerde, $5,0$ Kalkerde, $4,34$ Natron und $22,49$ Wasser. Kt.

Faulbaumrinde. Die Rinde von *Rhamnus Frangula* enthält nach Binswanger²⁾ einen flüchtigen mit Wasser destillirbaren Körper, einen Farbstoff, das Rhamnoxanthin von Buchner [auch von Phipson³⁾ dargestellt], oder Frangulin von Casselmann (s. d. Art.), ferner nach Kubly⁴⁾ Avornin (s. Bd. I, S. 924), Fett, Gerbstoff, in Aether lösliche und in Alkohol unlösliche Harze, Zucker, einen harzigen Bitterstoff, Aepfelsäure und Aschenbestandtheile; nach Lehmann⁵⁾ enthält die Rinde ein Glucosid $C_{80}H_{156}N_2O_{71}$, Laurocerasin von ihm genannt, und nach ihm eine Verbindung von Amygdalin mit Amygdalinsäure; es wird durch Einwirkung von Mandelemulsin zersetzt, aber schwieriger als krystallisiertes Amygdalin; beim Kochen mit Barytwasser bildet es wie dieses amygdalinsaures Salz und Ammoniak. Nach Kubly⁴⁾ ist der purgirend wirkende Bestandtheil der Rinde das Avornin. Fg.

Fauserit ist manganhaltiger Epsomit von Hodritsch in Ungarn.

Fayalit, derbe krystallinisch-stengelige bis blätterige Massen bildend, zum Theil mit Blasenräumen, zeigt rechtwinkelige Spaltungsflächen und hat unvollkommen muscheligen bis unebenen Bruch; grünlich- bis bräunlichschwarz, bisweilen braun bis gelb angelaufen, halbmetallisch bis wachsartig glänzend, undurchsichtig, spröde, hat dunkelbraunen Strich, $H. = 6$ und spec. Gew. = $4,0$ bis $4,15$, ist magnetisch und schmilzt vor dem Löthrohre leicht und ruhig zu metallischglänzender Kugel, ist in concentrirter Salzsäure löslich. Wesentlich $2 FeO . SiO_2$ mit wenig MnO , CaO oder MgO nach den Analysen des vom Slavcarrach in Irland⁶⁾ und des von der Azoren-Insel Fayal⁷⁾. Kt.

Fayence s. unter Thonwaaren.

Fayenceblau*) (Englischblau) ist eine früher sehr gebräuchliche, heut aber so gut wie obsolete Art des Druckens mit Indigblau, wobei das Gewebe zuerst mit einer Mischung von Indigo und reducirenden Mitteln (Eisenoxydulsalzen) bedruckt und dann hintereinander durch Kalkwasser, Eisenvitriollösung, Natronlauge und Schwefelsäure gezogen wird. Dabei wird zuerst das Indigblau zu Indigweiss reducirt, dieses von der Faser aufgenommen, von der Schwefelsäure ausgefällt und zuletzt durch die Luft wieder oxydirt. L-e.

Federalaun ist faseriger Alaun, namentlich der Pickeringit, auch faseriger Epsomit genannt worden.

Federerz wurde sowohl faseriger Antimonit als auch Heteromorphit genannt.

Federgyps ist faseriger Gyps.

Federharz s. Kautschuk.

Federkraft syn. Elasticität.

Federn s. Vogelfedern.

Federsalz ist faseriger Alaun, faseriger Vitriol, selbst Gyps genannt worden.

Federweiss wurde der Serpentinast und der faserige Gyps genannt.

Federwismuth ist Wismuth, welches durch lineare verwachsene Individuen federartig gestrickte eingewachsene Parthien bildet.

1) Pogg. Ann. 58, S. 665. — 2) Rep. Pharm. (1850) 104, S. 79, 145; Ann. Ch. Pharm. 76, S. 356. — 3) Compt. rend. 47, p. 153. — 4) N. Rep. Pharm. (1866) 15, S. 295. — 5) Ebend. (1874) 23, S. 449. — 6) Thomson, Dessen Outl. I, p. 461; Delesse, Bull. geol. [2] 10, p. 568. — 7) C. G. Gmelin, Dessen chem. Unters. des Fayalit. Tübingen 1839; R. v. Fellenberg, Schweiz. naturf. Ges. 1839, S. 238.

*) Schützenberger, Die Farbstoffe. Zweite (deutsche) Ausgabe. 2, S. 561. Ausführlich in Persoz, Traité de l'impression des tissus. 3, p. 59 bis 73.

Feigen. Die Früchte enthalten nach Albini¹⁾ unkrystallisirbaren Zucker, Fett, Proteinstoff u. a. m. Die Blätter²⁾ geben 10,7 Proc. Asche, diese enthält in 100 Thln.: 14,9 Kali, 4,0 Natron, 38,0 Kalk, 13,2 Magnesia, 0,3 Eisenoxyd und Thonerde, 2,5 Schwefelsäure, 5,6 Phosphorsäure, 18,1 Kieselsäure, 2,7 Chlornatrium.

Feinbrennen, Feinmachen s. unter Gold und Silber.

Feldspath ist speciell der Orthoklas oder Kalifeldspath genannt worden, generell dieser und die verwandten Species Albit oder Natronfeldspath, der Oligoklas, Andesin und Labradorit als Natronkalkfeldspathe, Anorthit oder Kalkfeldspath, Petalit oder Lithionfeldspath, Hyalophan oder Barytfeldspath u. a. m., welche zum Theil den genannten angereicht oder als selbständige Arten betrachtet werden. *Kt.*

Feldspath, blauer, dichter ist irrthümlich der Lazulith genannt worden.

Feldspath, edler ist Labradorit.

Feldspath, glasiger ist Sanidin, eine Varietät des Orthoklas.

Feldspath, opalisirender ist Labradorit und ähnlich Farbenwandelung zeigender Orthoklas genannt worden.

Feldspathavanturin syn. Avanturinfeldspath.

Fellensäure, Fellinsäure nannte Berzelius³⁾ aus der Galle erhaltene Producte, welche er für eigenthümlich hielt, die aber nach späteren Untersuchungen als Gemenge erkannt sind⁴⁾.

Felsglimmer wurden Kali- und Magnesiaglimmer wegen ihres Antheiles an der Bildung von Fels- (Gebirgs-) Arten genannt.

Felsöbanyit von Felsöbanya in Ungarn, einzelne Kugeln auf Baryt und Aggregate kleiner Kugeln bildend, welche aus radial gruppirten, vielleicht orthorhombischen Krystallblättchen bestehen; nach einer Richtung vollkommen spaltbar, weiss, perlmutterglänzend, die Blättchen durchscheinend, H. = 1,5; specif. Gew. = 2,33. Vor dem Löthrohre unschmelzbar; in Salz- oder Schwefelsäure wenig löslich. C. v. Hauer⁵⁾ fand 16,47 Schwefelsäure, 45,53 Thonerde und 37,27 Wasser. Ihm verwandt scheint ein von Lassaigue⁶⁾ analysirtes weisses Mineral von Epernay zu sein, welches auch Aggregate kleiner Kugeln bildet. *Kt.*

Fenchelöl. Das ätherische Oel des Fenchels, *Anethum foeniculum* L., wird durch Destillation der Früchte mit Wasser erhalten. 100 g frischer Fenchelsamen geben etwa 3,5 bis 4,0 Thle. Oel (Zeller). Das ätherische Oel ist farblos oder gelblich, von starkem eigenthümlichen Geruch und süßlichem Geschmack; von 0,985 bis 0,997 specif. Gew., bei altem bräunlichen Oel steigt das Gewicht bis 1,02 bei 15°; es erstarrt bei etwa 10°. Das Fenchelöl ist ein Gemenge von einem bei 20° schmelzenden Stearopten, dem Anethol (s. Bd. I, S. 560) und einem flüssigen Oel (wahrscheinlich ein Camphen C₁₀H₁₆), welches rechts polarisirt in wechselnden Verhältnissen; das Fenchelöl löst sich in 1 bis 3 Thln. Alkohol, je nachdem es weniger oder mehr Anethol enthält. *Fg.*

Ferberit aus der Sierra Almagrera in Spanien, als Gangmasse in chloritischem Schiefer, derb, krystallinisch-körnig, in einer Richtung deutlich spaltbar, schwarz, halbmatalisch glänzend, undurchsichtig, hat bräunlichschwarzen Strich, H. = 4,0 und specif. Gewicht = 6,8 bis 7,2. Vor dem Löthrohre auf Kohle zu magnetischer Kugel schmelzbar, welche beim Erkalten krystallinisch wird. In Salpetersäure auflöslich. Nach Th. Liebe⁷⁾ und C. Rammelsberg⁸⁾ auf 4 FeO mit stellvertretenden geringen Mengen MnO, CaO und MgO, 3 WO₃ enthaltend. *Kt.*

Fergusonit, quadratisch, pyramidal-hemiëdrisch, isomorph mit Scheelit und Wulfenit, spitze quadratische Pyramide P (Seitenkantenwinkel = 128° 28') combinirt mit $\frac{\infty P^{3/2}}{2}$, 0P und der verwendeten Pyramide, dem Hemiëder von 3P^{3/2}; die Krystalle meist undeutliche eingewachsene, spaltbar in Spuren parallel P. Bruch unvollkommen muschelg. Schwärzlichbraun bis pechschwarz, halbmatal-

¹⁾ Gaz. Chim. ital. 1, p. 211. — ²⁾ Schaper, Chem. Centralbl. 1865, S. 111. —

³⁾ Ann. Ch. Pharm. 33, S. 148, 168; 43, S. 6, 41, 63. — ⁴⁾ Liebig, Ann. Ch. Pharm. 47, S. 12, 15. — ⁵⁾ Wien. Acad. Ber. 12, S. 183. — ⁶⁾ Ann. ch. phys. 29, p. 98. —

⁷⁾ N. Jahrb. f. Min. 1863, S. 641. — ⁸⁾ J. pr. Chem. 92, S. 264.

lisch glänzend, undurchsichtig, nur in feinen Splittern durchscheinend, spröde, hat $H. = 5,5$ bis $6,0$ und specif. Gew. $= 4,5$ bis $4,9$. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, mit Borax geschmolzen ist das heisse Glas gelb. Beim Erhitzen im Glasrohre wird er grünlichgrau und emailartig, desgleichen vor dem Löthrohre. Ist wesentlich eine Verbindung der Yttererde mit Niob- und Tantalsäure nach den Analysen des vom Cap Farewell in Grönland und von Ytterby in Schweden nach Hartwall, Weber, Nordenskiöld, Hermann und Rammelsberg*). Zu ihm gehört wahrscheinlich auch der Tyrit aus der Gegend von Arendal in Norwegen.

Kt.

Fermente und Fermentwirkungen. Gährungen. Ferment und Gährung, Begriffe, schon in einer sehr frühen Entwicklungsperiode der Chemie auftauchend, und zu allen Zeiten zusammenfallend mit jenen von Ursache und Wirkung, haben so wie viele andere, mit der fortschreitenden Erkenntniss mancherlei Wandlungen, Einschränkungen ebenso wohl als Erweiterungen erfahren, sind aber auch heute durchaus nicht völlig geklärt und unterliegt es keinem Zweifel, dass unter diesen Bezeichnungen noch manche Vorgänge zusammengeworfen werden, welche aus gleichen elementaren Bedingungen nicht abgeleitet werden können.

Aus dem causalen Verhältnisse beider Begriffe folgt von selbst, dass eine Erörterung des Begriffes Ferment als einer Ursache gewisser als Gährung bezeichneter Wirkungen, eine Hereinbeziehung des letzteren Begriffes zur nothwendigen Voraussetzung habe. Bei dem heutigen Standpunkte unserer Erkenntniss wird man, ohne Widerspruch befürchten zu müssen, Fermente als gewisse von lebenden pflanzlichen und thierischen Organismen abstammende organische Materien bezeichnen dürfen, welche unter bestimmten Bedingungen die Fähigkeit besitzen, mit den Molekülen gewisser organischer chemischer Verbindungen pflanzlicher oder thierischer Abstammung in Berührung, Zersetzungen der letzteren hervorzurufen, in Folge deren Moleküle von zusammen geringerer Verbrennungswärme entstehen als diejenige ist, welche diesen organischen Verbindungen vor ihrer Spaltung durch das Ferment zukam, und ohne dass dabei die Zersetzung bewirkenden Fermente im gewöhnlichen chemischen Sinne: durch ihre Affinitäten wirksam zu sein scheinen. Moleküle organischer Verbindungen, welche einer derartigen Spaltung fähig sind, bezeichnen wir als gährungsfähige, den Vorgang der Spaltung selbst als Gährung, und die Fermente als Gährungserreger.

Den verschiedenen Fermenten gemeinsam sind nachstehende Charaktere:

1) Alle sind pflanzlichen oder thierischen Ursprungs und leicht zersetzbar, 2) alle zersetzen Wasserstoffsuperoxyd mehr oder minder lebhaft; 3) kleine Mengen davon reichen hin, eine grosse Menge der gährungsfähigen Körper umzuwandeln. Fasst man aber die Eigenartigkeit der Fermente schärfer ins Auge, so kommt man zu dem Schlusse, dass dieser Gemeinsamkeit der Charaktere gegenüber, in der Natur der Fermente fundamentale Verschiedenheiten sich geltend machen, die eine Scheidung derselben zunächst in zwei Gruppen nothwendig erscheinen lassen, die sich nicht nur allein auf ihre Natur, sondern auch auf ihren Wirkungsmodus bezieht. Eine dieser Gruppen umfasst diejenigen Fermente, welche Attribute lebender einzelliger oder jedenfalls sehr elementarer Organismen: gewisser Pilze sind (*Schizomyceten*, *Saccharomyceten* u. a.). Es gehören hierher vor Allem der Hefepilz, dann die Fermente der Milchsäuregährung (Milchsäurebakterien), der Harnstoffgährung (*Micrococcus ureae* Cohn) und der Fäulnisgährung (Fäulnisbakterien). Alle derartige Fermente bezeichnet man als geformte oder organisirte Fermente.

Die zweite Gruppe umfasst solche Fermente, welche zwar ausnahmslos von lebenden Organismen, innerhalb deren sie sich bilden, abstammen, welche aber löslich und nicht organisirt sind. Sie besitzen den Charakter chemischer Moleküle und wengleich ihre Reindarstellung im chemischen Sinne bis jetzt, wie es scheinen will, noch bei keinem einzigen derartigen Fermente gelungen ist, so kann man sie doch mehr oder weniger unvollkommen aus ihren Bildungsherden in wirksamer Form isoliren. Solche Fermente bezeichnet man als lösliche, ungeformte Fermente (auch wohl als Enzyme oder Zymasen). Wenn nun auch die Wirkung dieser Fermente jener der organisirten insoferne vollkommen analog erscheint, als beide unter gleichen äusseren Bedingungen Spaltungen complexerer organischer Moleküle hervorrufen, so kann es nach den wichtigen und umfassenden Untersuchungen von Pasteur¹⁾ nicht mehr länger bezweifelt werden, dass

*) Dessen Handb. d. Mineralchem. 2. Aufl. S. 361.

Fermente: ¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 52, p. 407; 58, p. 323, 330, 368; 64, p. 27; Ebend. [4] 3, p. 69; Bull. soc. chim. 1861, p. 30, 80; Compt. rend. 50 (Mai 1860), p. 869; 52 (Févr. 1861), p. 344; 75, p. 784. — ²⁾ Compt. rend. 80, p. 1579. —

die Wirkungen der organisirten Fermente physiologische Vorgänge sind, die in der Wechselwirkung des sich auf Kosten des gährungsfähigen Körpers ernährenden und fortzuegenden Fermentorganismus bestehen, und dass das Product dieser Wechselwirkung eben die Gährungsproducte sind. Es ist aber schlechterdings unmöglich, bei dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse die Wirkung der löslichen Fermente auf eine physiologische Wechselwirkung zwischen diesen und den gährungsfähigen Körpern zurückzuführen, da nach allen unseren Erfahrungen die löslichen Fermente keine sich fortzuegenden Organismen, sondern chemische Moleküle und somit Träger chemischer Kräfte sind. Der Modus ihrer Wirkung lässt uns aber darüber nicht im Zweifel, dass dabei Verhältnisse ob-

- ³⁾ Compt. rend. 75, p. 298. — ⁴⁾ Die Gährungserscheinungen. Leipzig 1876. — ⁵⁾ Inaug. Dinat. Basel 1875. — ⁶⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 10, S. 107. — ⁷⁾ Münch. Acad. Sitzber. 1875, S. 82. — ⁸⁾ Verh. d. naturh. med. Ver. zu Heidelberg (N. F.) 1, S. 3; 4, S. 9. — ⁹⁾ Ann. ch. phys. [3] 14, p. 61. — ¹⁰⁾ Schultze's Arch. 13, S. 724. — ¹¹⁾ Plüger's Arch. f. Physiol. 26, S. 105. — ¹²⁾ Centralbl. f. d. med. Wiss. 1875, Nr. 21. — ¹³⁾ Dt. chem. Ges. 1871, S. 810. — ¹⁴⁾ Verh. d. phys. med. Ges. in Würzburg (N. F.) 3, S. 238. — ¹⁵⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 707, 1080. — ¹⁶⁾ Oeuvres de Lavoisier 1864, 2, p. 356; 3, p. 780, 782. — ¹⁷⁾ Ann. ch. phys. 14, p. 318. — ¹⁸⁾ Handwörterb. d. Chem. 3, S. 224. — ¹⁹⁾ Ann. Ch. Pharm. 66, S. 174. — ²⁰⁾ Compt. rend. 1863. — ²¹⁾ Théses pres. à la fac. des scienc. 1865. — ²²⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 6, S. 334. — ²³⁾ Ann. ch. phys. [2] 68. — ²⁴⁾ Pogg. Ann. 41, S. 184. — ²⁵⁾ J. pr. Chem. 11, S. 385. — ²⁶⁾ J. pharm. 24. — ²⁷⁾ Compt. rend. 4, p. 369. — ²⁸⁾ Pogg. Ann. 55, S. 225. — ²⁹⁾ Bot. Untersuch. über die Alkoholgährungspilze, Leipzig 1870; Bot. Zeitschr. Dec. 1869. — ³⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 51, S. 199. — ³¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 56, S. 356. — ³²⁾ Ebend. — ³³⁾ Ann. Ch. Pharm. 51, S. 212. — ³⁴⁾ Mémoir. de savants étrangers, 9, p. 32. — ³⁵⁾ Die Gährungserscheinungen. Leipzig 1876, S. 109. — ³⁶⁾ Compt. rend. 75 p. 1036. — ³⁷⁾ J. pr. Chem. 70, S. 65. — ³⁸⁾ Ann. Ch. Pharm. 61, S. 288. — ³⁹⁾ Lehrb. d. Gährungschemie 1874, S. 94 bis 150. — ⁴⁰⁾ Ebend. S. 96. — ⁴¹⁾ Ebend. Nachtr. zur Gährungschem. — ⁴²⁾ Dt. chem. Ges. 1874, S. 115, 872, 1756; 1875, S. 1384, 1408; 1876, S. 183, 1239; 1877, S. 510, 1984. — ⁴³⁾ Dt. chem. Ges. 1874, S. 281, 1067; 1875, S. 421. — ⁴⁴⁾ Ebend. — ⁴⁵⁾ J. pr. Chem. 31, S. 429. — ⁴⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 89, S. 232. — ⁴⁷⁾ Ebend. — ⁴⁸⁾ Ann. Ch. Pharm. 30, S. 250, 363; 41, S. 357; 29, S. 100. — ⁴⁹⁾ Ann. Ch. Pharm. 153, S. 1. — ⁵⁰⁾ Ebend. — ⁵¹⁾ Dt. chem. Ges. 1875, S. 1540. — ⁵²⁾ Compt. rend. 75, p. 1203; 79, p. 949, 1006. — ⁵³⁾ Canstatt's Jahresber. 1841, S. 1. — ⁵⁴⁾ J. pharm. 1848, 12, p. 244, 336. — ⁵⁵⁾ Pflüger's Arch. f. Physiol. 11, S. 1; Ein Beitrag zur Kenntniss d. Milch. Dorpat 1874. — ⁵⁶⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 1348, 1352; 1877, S. 276, 2226. — ⁵⁷⁾ Ueber die Zersetzung d. Gelatine u. d. Eiweisses b. d. Fäuln. mit Pankreas. Bern 1876; J. pr. Chem. (N. F.) 17, S. 105. — ⁵⁸⁾ Ebend. — ⁵⁹⁾ Bollet. delle scienze mediche. Bologna 1876, p. 256. — ⁶⁰⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 17, S. 71. — ⁶¹⁾ Pflüger's Arch. f. Physiol. 12, S. 1. — ⁶²⁾ Ebend. — ⁶³⁾ Compt. rend. 58, p. 533. — ⁶⁴⁾ J. pr. Chem. 92, S. 156; 93, S. 463. — ⁶⁵⁾ Compt. rend. 78, p. 867; Gaz. méd. 1874, Nr. 4. — ⁶⁶⁾ Gaz. méd. 1874, Nr. 4; Pflüger's Arch. f. Physiol. 12, S. 214. — ⁶⁷⁾ Pflüger's Arch. f. Physiol. 7, S. 391. — ⁶⁸⁾ Ebend. 14, S. 473. — ⁶⁹⁾ Pflüger's Arch. f. Physiol. 12, S. 1, 18. — ⁷⁰⁾ Mémoire sur le pancreasol. Paris 1856, p. 15. — ⁷¹⁾ Arch. f. Anat. u. Physiol. 1871, S. 305. — ⁷²⁾ Münch. Acad. Sitzber. 1874, S. 204. — ⁷³⁾ Dt. chem. Ges. 7, S. 1478; 8, S. 1510. — ⁷⁴⁾ Ebend. 9, S. 673. — ⁷⁵⁾ J. of anat. and phys. 11, p. 124. — ⁷⁶⁾ Sitzber. d. Ges. naturf. Freunde. Berlin, 19. Febr. 1878. — ⁷⁷⁾ Ebend. — ⁷⁸⁾ Ebend. — ⁷⁹⁾ Upsala läkare föreningsförhandlingar. 9, p. 363, 452; Nordiskt medicinsk Ark. 8, Nr. 10, p. 30. — ⁸⁰⁾ Ebend. — ⁸¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 24, p. 1. — ⁸²⁾ Die Lehre von den fermentativen Gerinnungserscheinungen. Dorpat 1876. — ⁸³⁾ Ebend. — ⁸⁴⁾ Theorie d. Fermentwirkungen. Berlin 1858. — ⁸⁵⁾ Pflüger's Arch. f. Physiol. 2, S. 193. — ⁸⁶⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 5, S. 372; 10, S. 148, 385; 11, S. 43; 12, S. 475. — ⁸⁷⁾ Verh. d. physiol. Ges. zu Berlin 1876, Nr. 10. — ⁸⁸⁾ Ebend. — ⁸⁹⁾ Ebend. — ⁹⁰⁾ Ebend. — ⁹¹⁾ Arch. f. path. Anat. 8, S. 221. — ⁹²⁾ Ebend. 28, S. 251. — ⁹³⁾ Arch. f. path. Anat. 25, S. 279. — ⁹⁴⁾ Wien. Acad. Ber. 38, S. 131; 43, S. 601. — ⁹⁵⁾ Med. chem. Unters. v. Hoppe-Seyler. 2, S. 241. — ⁹⁶⁾ N. Repert f. d. Pharm. 1873, S. 44. — ⁹⁷⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 5, S. 372. — ⁹⁸⁾ Ebend. — ⁹⁹⁾ Schützenberger, Die Gährungserscheinungen. S. 253. — ¹⁰⁰⁾ Ueber Emulsin u. Legumin, Dissertat. Tübingen 1871. — ¹⁰¹⁾ Verh. d. naturh. med. Ver. zu Heidelberg (N. F.) 1, Heft 3, 4, 5. — ¹⁰²⁾ Dt. chem. Ges. 4, S. 810. — ¹⁰³⁾ Ebend. 5, S. 821. — ¹⁰⁴⁾ Schützenberger, Gährungserschein. S. 258. — ¹⁰⁵⁾ Dt. chem. Ges. 8, S. 795. — ¹⁰⁶⁾ Ebend. 11 (1878), S. 474. — ¹⁰⁷⁾ Ebend. — ¹⁰⁸⁾ Kolbe, J. pr. Chem. [2] 11, S. 9, 213; 13, S. 106; Neubauer, Ebend. 11, S. 1, 354; 12, S. 331; vergl. Fleck, Carbonsäure, Salicylsäure, Zimmtsäure etc. München, Oldenbourg. 1875.

walten, welche auf eine unserem geistigen Auge noch verschleierte Thätigkeits-äusserung der chemischen Kräfte hinweisen. Jedenfalls sind bei aller Uebereinstimmung in den Bedingungen ihrer Wirkung die organisirten und die löslichen Fermente in der Ursächlichkeit derselben fundamental verschieden. Wenn wir gleichwohl die Wirkungen beider Arten von Fermenten als Gährungen bezeichnen, so rechtfertigt sich dies bei dem gegenwärtigen Stande unserer Erkenntniss nur insofern, als wir uns dabei bewusst bleiben, dass es sich dabei um ähnliche Wirkungen verschiedener Ursachen handelt.

Die Wirkungen beiderlei Arten von Fermenten sind aber an zwei Bedingungen geknüpft: 1) an die Gegenwart von Wasser, und 2) an eine gewisse Temperatur. Die gährungsfähigen Körper müssen den Fermenten in wässriger Lösung dargeboten werden und ohne Wasser finden Gährungsvorgänge nicht statt. Ebenso verhindern Frostkälte und Siedhitze den Beginn und sistiren den Fortgang der Gährungen. Die den meisten Gährungen günstigste Temperatur liegt zwischen $+4^{\circ}$ und $+40^{\circ}$, doch giebt es auch Fälle, wo das Ferment erst bei einer über $+40^{\circ}$ liegenden Temperatur zu wirken beginnt (Diastase bei $+66^{\circ}$). Auch ist die Temperatur zuweilen von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungsfähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Gährungsproducte liefert. Dieser Gemeinschaftlichkeit der Bedingungen der Wirksamkeit beider Arten von Fermenten gegenüber, zeigen die organisirten und die löslichen Fermente in ihrem Verhalten gegen gewisse Agentien Unterschiede, welche in zweifelhaften Fällen zu ihrer Unterscheidung dienen können. Organisirte Fermente werden nach Versuchen von Bert²⁾ durch comprimirtes Sauerstoff innerhalb eines gewissen Zeitraumes durch Tödtung der Fermentorganismen unwirksam, während lösliche Fermente dadurch ihre Wirkungen nicht einbüßen. Boraxlösung dagegen macht lösliche Fermente unwirksam, hemmt aber die Wirkung organisirter Fermente nicht [Dumas³⁾, P. Schützenberger⁴⁾]. Lösliche Fermente sind gegen Blausäure relativ unempfindlich und werden erst bei grossen Dosen des Giftes in ihrer Wirkung beeinträchtigt, während organisirte Fermente, wenn sie sich zu entwickeln beginnen, schon durch kleine Dosen Blausäure ihre Wirkung einbüßen (Fiechter⁵⁾). Wie Kolbe⁶⁾ entdeckte, und wie es durch alle späteren Beobachter bestätigt wurde, wirkt Salicylsäure sehr energisch gährungswidrig bei vielen organisirten Fermenten, vor Allem auch bei den die Fäulnissgährung bedingenden Bacterien, während die Behandlung lösliche Fermente enthaltender Flüssigkeiten und Gewebe mit Salicylsäure ein ausgezeichnetes Mittel ist, unter Ausschluss aller Bacterienfäulniss die Wirkungen löslicher Fermente zu untersuchen und lösliche Fermente zu isoliren [Erlenmeyer⁷⁾, W. Kühne⁸⁾]. Für ein lösliches Ferment: die Diastase, hat Bouchardat⁹⁾ nachgewiesen, dass seine Wirkung durch eine Reihe von Substanzen, welche die Thätigkeit der organisirten Fermente vernichten, nicht beeinträchtigt werde, so durch Blausäure, Alkohol, Aether, Chloroform, Quecksilbersalze und manche ätherische Oele, während Citronensäure und Weinsäure, welche nur eine mässige Verzögerung der durch ein organisirtes Ferment eingeleiteten geistigen Gährung bewirken, die Diastasewirkung vollständig aufheben. Endlich hat Nussbaum¹⁰⁾ angegeben, dass alle bekannten löslichen Fermente die Fähigkeit besitzen, in ihren Lösungen schwärzend auf Ueberosmiumsäure einzuwirken, ein Merkmal, welches jedoch nach den Beobachtungen von Grützner¹¹⁾ von zweifelhaftem Werthe ist.

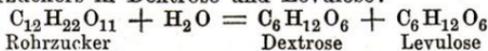
Die Wirkung der organisirten sowie der löslichen Fermente wird natürlich vernichtet durch Agentien, welche erstere tödten und letztere chemisch verändern. Es beruht hierauf die Wirkung der gährungswidrigen und antiseptischen Mittel, wie Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Arsenik, gewisse Metallsalze und jene der Phenole. Doch scheint nach den Versuchen von Levin¹²⁾ Thymol auf lösliche Fermente, wenigstens auf Pepsin keine Wirkung auszuüben und giebt Zapolsky¹³⁾ an, dass Phenol (Carbolsäure) die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin, die Einwirkung von Speichel und anderen diastatischen Fermenten auf Stärke, endlich jene des Myrosins auf Myronsäure nicht beeinträchtigt, wohl aber die Pepsinwirkung; endlich wird nach Versuchen von Schäfer und Böhm¹⁴⁾ die Pepsinwirkung und die Umwandlung von Stärke in Zucker durch Arsenik nicht behindert. Dagegen scheint der Schwefelkohlenstoff, welcher nach den Versuchen von Zöller¹⁵⁾ als Conservirungs- und Desinfectionsmittel ausgezeichnete Dienste leistet, ein specifisches Gift für organisirte Fermente zu sein.

I. Gährungen durch organisirte Fermente.

Von den durch organisirte Fermente hervorgerufenen Gährungen ist die am gründlichsten studirte, zugleich aber auch die theoretisch wie praktisch wichtigste die

Alkoholgährung oder geistige Gährung. Alle Nachrichten aus dem Alterthume weisen darauf hin, dass man schon damals die Thatsache kannte, dass süsse (zuckerhaltende) Flüssigkeiten unter Umständen ohne weiteres Zuthun unter mehr oder weniger stürmischer Gasentwicklung in berauschende (alkoholhaltige) übergehen, und war es offenbar zunächst dieser Vorgang, den man als *fermentatio* (von *fervere*: Sieden, Schäumen) bezeichnete, da dabei als die Sinne zunächst in Anspruch nehmende Erscheinung ein Schäumen oder Aufbrausen der gährenden Flüssigkeit vor das Auge trat. Auch wusste man, dass dieser Vorgang mit dem Auftreten eines Schaumes, eines Niederschlages oder eines Teiges verknüpft sei: des Fermentums. Lavoisier¹⁶⁾, der Schöpfer der neueren Chemie, erkannte, dass bei der geistigen Gährung Zucker verschwinde, dagegen aber Alkohol und Kohlensäure und wie er glaubte auch Essigsäure constant auftreten, und versuchte den Vorgang sogar schon durch eine qualitative Zersetzungsgleichung auszudrücken, allein viel später erst, nachdem die Kenntniss organischer Verbindungen und ihrer Zusammensetzung weitere erhebliche Fortschritte gemacht hatte, stellte Gay-Lussac¹⁷⁾ die bekannte und bis in die neueste Zeit allgemein geltende Gährungsgleichung $C_6H_{12}O_6 = 2(C_2H_6O) + 2CO_2$ auf, nach welcher 1 Mol. Zucker sich bei der geistigen Gährung in 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure spalten würde. Zwar hatten C. Schmidt¹⁸⁾ sowie auch Schunck¹⁹⁾ in vergohrenen Flüssigkeiten Bernsteinsäure nachgewiesen, allein diese Beobachtungen wurden dahin gedeutet, dass es sich um secundäre Producte handle. In neuerer Zeit aber wies Pasteur mit aller Bestimmtheit nach: 1) dass bei jeder Alkoholgährung neben Alkohol und Kohlensäure auch noch Glycerin und Bernsteinsäure auftreten; 2) dass sich Glycerin und Bernsteinsäure aus den Elementen des Zuckers bilden und die Hefe bei ihrer Bildung nicht betheiltigt sei; 3) dass vielmehr der Zucker selbst noch einen Theil seiner Substanz an die sich neubildende Hefe abgebe; 4) endlich, dass die Milchsäure, die man zuweilen unter den Gährungsproducten findet, das Product einer nebenher laufenden besonderen Gährung sei. Im Durchschnitt erhielt Pasteur 2,5 bis 3,6 Proc. Glycerin und 0,4 bis 0,7 Proc. Bernsteinsäure vom Gewicht des vergohrenen Zuckers. Demnach würden von 100 Gew.-Thln. Rohrzucker = 105,36 Thln. Traubenzucker etwa 95 Thle. zu den der Gay-Lussac'schen Gleichung entsprechenden Producten verwendet, 4 Thle. gingen in Bernsteinsäure, Glycerin und überschüssige Kohlensäure über, und 1 Thl. endlich würde an die neugebildete Hefe treten. Eine diesen Verhältnissen entsprechende neue Gleichung für die Alkoholgährung zu geben, wie es Pasteur versuchte, ist schon um deswillen nicht wohl thunlich, weil er selbst angiebt, dass die aus der nämlichen Gewichtsmenge Zucker erhaltenen Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure keineswegs in einem ganz constanten Verhältnisse zu dem gebildeten Alkohol stehen. Beide nehmen zu und es wird weniger Alkohol erhalten, wenn die Gährung lange anhält, beide aber nehmen ab bei reichlicher und zweckmässiger Ernährung der Hefe. Ob, wie neuerdings wieder Béchamp²⁰⁾ und Duclaux²¹⁾ im Widerspruche mit Pasteur behaupten, auch die Essigsäure (in geringer Menge) als normales Gährungsproduct zu betrachten sei, mag dahin gestellt bleiben.

Seitdem man weiss, dass unter der Bezeichnung Zucker eine ganze Reihe von Kohlehydraten zu verstehen ist, musste sich von selbst die Frage aufwerfen, ob alle diese Zuckerarten gährungsfähig seien, und wenn nicht, welche. Heute weiss man, dass die nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzten und als Glykosen bezeichneten Zuckerarten direct ohne vorhergehende weitere Umwandlung gährungsfähig sind. Hierher gehören: Dextrose (Traubenzucker), Levulose (Fruchtzucker), Maltose (Stärkezucker), Invertzucker (ein Umwandlungsproduct des Rohrzuckers aus gleichen Molekülen Dextrose und Levulose bestehend), endlich Lactose (ein Umwandlungsproduct des Milchzuckers). Die nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzten Zuckerarten dagegen (Rohrzuckergruppe) sind überhaupt nur zum Theil (Rohrzucker, Milchzucker, unvollständig Melitose) und insofern nur indirect gährungsfähig, als sie vorher durch Hydratation in Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$ umgewandelt werden müssen. Als Beispiel einer derartigen Hydratation diene die durch ein lösliches Ferment der Hefe bewirkte Spaltung des Rohrzuckers in Dextrose und Levulose:



In neuester Zeit hat Barfoed²²⁾ nachgewiesen, dass auch Dextrinlösungen durch Hefe in geistige Gährung versetzt werden können. Ob dabei das Dextrin durch das lösliche Ferment der Hefe, oder durch ein diastatisches Ferment unter Wasseraufnahme vorher in Glykose verwandelt wird, ist eine der Entscheidung noch harrende Frage. Erwähnt muss werden, dass die Vergährungsfähigkeit des Dextrins eine sehr unvollkommene ist.

Vom gegenwärtigen Standpunkte unserer Erkenntniss können wir die Alkoholgährung als eine durch Hefe vermittelte Spaltung der gährungsfähigen Zuckerarten in Alkohol, Kohlensäure, und relativ geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure definiren.

Es entsteht aber nun weiterhin die Frage: Was ist die Hefe, und wie wirkt sie?

Ferment der Alkoholgährung: Hefe. Es bedurfte der Entdeckung des Mikroskopes, um zu ermitteln, dass das, was man früher als Schaum, Teig oder Niederschlag bezeichnete, aus mikroskopisch kleinen, discreten kugeligen Gebilden bestehe (Leuwenhoek 1680). Durch spätere, in den wesentlichen Resultaten übereinstimmende Untersuchungen von Cagniard Latour²³), Schwann²⁴), Kützing²⁵), Quevenne²⁶), Turpin²⁷) und Mitscherlich²⁸) wurde mit Sicherheit festgestellt, dass die Bierhefe aus organisirten lebenden Zellen bestehe, die gleich anderen thierischen und pflanzlichen Zellen aus einer Hülle und einem körnigen Inhalte zusammengesetzt sind. Völlige Klarheit über die Natur der Hefe gaben aber erst die gründlichen Untersuchungen von M. Reess²⁹). Er wies nach, dass die Hefe zur Klasse der Pilze gehöre und zwar zu Arten derselben, welche er unter der Bezeichnung *Saccharomyces* zusammenfasste und deren unterscheidenden Merkmale von anderen Pilzen er kennen lehrte. Das von Reess mit dem Namen *Saccharomyces cerevisiae* belegte Alkoholferment des Bieres ist am genauesten studirt. Die bei der Weingährung wirksamen Hefepilze sind Spielarten, sowie auch die bei verschiedenen Biergährungsmethoden sich entwickelnden die Unterschiede verschiedener Arten erkennen lassen. Die Zellen von *Saccharomyces cerevisiae* sind rund oder auch wohl oval von 0,008 bis 0,009 mm Durchmesser, und enthalten in einer dünnen elastischen farblosen Zellmembran ein ebenfalls farbloses, bald homogenes, bald körniges Protoplasma. Ihre Conturen brechen das Licht ziemlich stark, und sind die Zellen einzeln oder paarweise vereinigt. Sie vermehren sich durch Sprossung, aber unter gewissen Bedingungen, wie Reess nachwies, auch durch Sporenbildung (Fructification). Bei der Sprossung bleiben die auseinander entstehenden Zellen noch länger aneinander haftend, und es bilden sich so Verzweigungen, die aus 6 bis 12 Gliedern bestehen können. Obergährige und untergährige Hefepilze unterscheiden sich nach Reess nur darin, dass sich die Sprossen oder Knospen bei der obergährigen Hefe weit rascher entwickeln, wie bei der untergährigen, was sich aus dem verschiedenen Gährungsmodus erklärt. Bei der Obergährung geht dieselbe in Fässern bei einer verhältnissmässig hohen Temperatur von $+15^{\circ}$ bis $+18^{\circ}$ vor sich. Hierbei wird die Hefe nach aufwärts an die Oberfläche in Gestalt eines Schaumes getrieben. Bei der Untergährung dagegen wird die Gährung meist in offenen Bottichen bei möglichst niedriger Temperatur von $+7^{\circ}$ bis $+8^{\circ}$, keinesfalls aber über $+12^{\circ}$ bis 14° eingeleitet. Dabei setzt sich die Hefe am Boden der Bottiche als eine teigige Masse an. Man erhält immer sieben- bis achtmal mehr Hefe dem Gewichte nach, als der Würze zugesetzt war. Dies rührt von einer Vermehrung der Hefe durch Sprossung her, die stets eintritt, wenn Hefezellen unter sonst entsprechenden Verhältnissen in ein zuckerhaltiges Medium kommen.

Die Bierhefe war auch wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung. Elementaranalysen der möglichst gereinigten Hefe wurden von Schlossberger³⁰) und von Mitscherlich³¹) ausgeführt. Schlossberger fand nach Abzug der Asche für obergährige Hefe: Kohlenstoff 49,9 Proc., Wasserstoff 6,6 Proc., Stickstoff 12,1 Proc. und Sauerstoff 31,4 Proc.; für untergährige Hefe: Kohlenstoff 48,0 Proc., Wasserstoff 6,5 Proc., Stickstoff 9,8 Proc. und Sauerstoff 35,7 Proc. Mitscherlich fand für obergährige Hefe: Kohlenstoff 47,0, Wasserstoff 6,6, Stickstoff 10 Proc., ausserdem aber auch noch 0,6 Proc. Schwefel. Die Asche betrug nach Schlossberger's Versuchen für obergährige Hefe 3,5 Proc. Aus den genauen Mitscherlich'schen Bestimmungen der Aschenbestandtheile der Hefe berechnen sich für obergährige Hefe: 41,8 Proc. Phosphorsäure, 39,8 Proc. Kali, 16,8 Proc. Magnesiumphosphat und 2,3 Proc. Calciumphosphat; für untergährige Hefe: 39,5 Proc. Phosphorsäure, 28,3 Proc. Kali, 22,6 Proc. Magnesiumphosphat und 9,7 Proc. Calciumphosphat. Chlor, Natrium und Eisen fehlten. Kieselerde war in Spuren zugegen. Mitscherlich fand übrigens den Gesamtaschengehalt der Hefe beträchtlich höher als Schlossberger; für obergährige Hefe betrug die Asche 7,7 Proc. und für untergährige 3,5 Proc. bis 4 Proc. Als nähere organische Bestandtheile enthalten die Hefenzellen nach den Versuchen von Schlossberger³²), Mulder³³), Payen³⁴) und Pasteur einen oder mehrere Eiweisskörper, Cellulose, andere durch verdünnte Schwefelsäure in Zucker überführbare Kohlehydrate, Fette und geringe Mengen harzartiger bitter schmeckender Stoffe. Nach Allem, was wir über die näheren organischen Bestandtheile des Hefepilzes wissen, hat derselbe eine qualitativ ähnliche Zusammensetzung wie

die Zellen der Pilze im Allgemeinen, aber auch wie die Zellen grosser Gewächse. Die Zellmembran enthält Cellulose von verschiedenen Entwicklungsstufen und von verschiedener Resistenz gegen chemische Agentien und ihr Inhalt ist ein an Eiweisskörpern reiches Protoplasma, welches ausserdem gummiähnliche Kohlehydrate, Fette und harzige Substanzen enthält.

Wird Hefe bei einer Temperatur von 25° bis 30° einige Zeit sich selbst überlassen, so verflüssigt sich dieselbe mehr und mehr, ohne dass sich Fäulnisserscheinungen bemerkbar machen. Schützenberger³⁵⁾ fand in derartig erweichter Hefe wie schon Béchamp³⁶⁾ vor ihm, Essigsäure, invertirendes Ferment, einen löslichen in der Hitze gerinnbaren Eiweisskörper, eine dem Arabin sehr nahe stehende gummiartige Substanz, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, Leucin und Tyrosin; weiterhin aber Glieder der Harnsäuregruppe: Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Carnin(?), endlich Butalanin (Amidovaleriansäure). Es liegt auf der Hand, dass ein Theil dieser Producte nur aus einer der Fäulniss mindestens verwandten Umsetzung der Eiweisskörper der Hefe hervorgehen kann. Als eigentliche Fäulnissproducte fand A. Müller³⁷⁾ flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure und höhere), Aminbasen und zwar Trimethylamin, Aethylamin, Amylamin; Ammoniak, Leucin und Tyrosin und endlich Milchsäure. In jedenfalls bereits veränderter Hefe wies C. Schmidt³⁸⁾ Calciumoxalat nach.

Aus der Erkenntniss der Hefe als eines lebenden und sich vermehrenden pflanzlichen Organismus erwuchs die weitere wissenschaftliche Aufgabe, die Lebensbedingungen derselben zu erforschen. An der Lösung dieser Aufgabe haben sich zahlreiche Kräfte betheiliget, unter welchen vor Allem wieder Pasteur, dann Ad. Mayer³⁹⁾ zu nennen sind. Aber auch heute noch ist dies das Gebiet, auf welchem ein für allemal festgestellte Thatsachen und unvermittelte Widersprüche neben einander liegen. Selbstverständlich müssen die Lebensbedingungen der Hefe im Allgemeinen mit denjenigen zusammenfallen, welche für alle lebenden Wesen überhaupt gelten. Dieselben werden aber zunächst durch die Eigenthümlichkeit des in Frage stehenden Organismus und des Mediums, in welchem er lebt und wächst, im Besondern bestimmt. Sowie für alle Pflanzen, so gilt auch für den Hefepilz das Gesetz, dass seine Ernährung und sein Wachstum davon abhängig sind, ob die Elemente, aus welchen er besteht, in den Medien, mit welchen er in Wechselwirkung steht, enthalten sind. Das Medium aber, in welchem er lebt, ist eine gährungsfähige, d. h. zuckerhaltige Flüssigkeit. Ist es nun constatirt, dass während der Gährung wirklich Hefenvermehrung stattfindet, so kann diese nur geschehen, wenn die Hefe dem Medium, in welchem sie lebt, die Elemente zum Aufbau ihrer Zellen entnimmt. Der Hefepilz aber enthält vorwiegend organische Substanzen und zwar zum Theil stickstoffhaltige, zum Theil stickstofffreie, wahrscheinlich aber auch schwefelhaltige, er enthält aber auch anorganische Stoffe, namentlich Phosphorsäure, Kalium und Magnesium vorzugsweise, und es müssen ihm daher zu seiner Ernährung Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und wahrscheinlich auch Schwefel, ausserdem aber auch die genannten anorganischen Salze zugeführt werden. Gährungsfähige Flüssigkeiten enthalten alle diese Elemente und Stoffgruppen, sie enthalten aber namentlich auch Zucker, und es entsteht daher die Frage, ob der Hefepilz Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Zucker bezieht, oder aus anderen Bestandtheilen der gährungsfähigen Flüssigkeit. Diese Frage ist durch den geführten Nachweis erledigt, dass Hefenbildung bei alleiniger Anwesenheit von Zucker, Ammoniak und den nöthigen anorganischen Bestandtheilen der Hefe vor sich gehen kann. Eine Assimilation des Kohlenstoffs aus der Kohlensäure ist um deswillen in hohem Grade unwahrscheinlich, weil dem Hefepilze der Reductionsapparat der höheren Pflanze: das Chlorophyll gänzlich fehlt. Zur Deckung des Stickstoffbedarfes des Hefepilzes erweisen sich gewisse Bestandtheile des Hefenextractes, dann peptonähnliche Körper, Ammoniaksalze oder solche Ureide, welche leicht Ammoniak abspalten, wie Harnstoff, Guanin u. a. besonders geeignet, ungeeignet aber die gewöhnlichen Eiweisskörper und die salpetersauren Salze, deren Wirkung bei den Chlorophyllpflanzen bekanntlich eine unbestrittene ist. Ob der Schwefel der schwefelhaltigen Hefenbestandtheile von den schwefelsauren Salzen stammt, erscheint insofern zweifelhaft, als dieselben dem Hefepilze ohne Schaden vorenthalten werden können. Phosphorsäure und Kalium sind unter den Aschenbestandtheilen quantitativ in überwiegender Menge zum Aufbau des Hefepilzes erforderlich, so dass ein Bedürfniss an diesen Stoffen während starker Hefenvermehrung sich ganz besonders geltend macht. Ueber die Frage, ob der Hefepilz zu seiner Entwicklung und Vermehrung des freien Sauerstoffs bedürfe, d. h. ob er respirire, war unter den Pflanzenphysiologen bis in die jüngste Zeit Einigung nicht erzielt, und wurde auf Grund vieler Experimentaluntersuchungen

dieselbe bald bejaht und bald verneint. Aus diesen Controversen, an welchen sich Pasteur, Schützenberger⁴⁰⁾, A. d. Mayer⁴¹⁾ und in neuester Zeit namentlich M. Traube⁴²⁾ und Brefeld⁴³⁾ theilnahmen, ging eine Uebereinstimmung wenigstens über die wesentlichsten Punkte hervor. Nach den wichtigen Untersuchungen des Letztgenannten kann es nicht länger bezweifelt werden, dass bei *Saccharomyces cerevisiae* bei Abschluss von Sauerstoff zwar ein geringes jedenfalls sehr unbedeutendes Wachstum stattfinden könne, aber nur für ganz kurze Zeit. Dauert der Sauerstoffabschluss länger, so hört das Wachstum des Hefepilzes gänzlich auf; die Hefe besitzt aber noch die Fähigkeit der Gährungserregung. Bei noch länger dauerndem Sauerstoffmangel aber geht auch die letztere verloren und der Hefepilz geht zu Grunde. Bemerkenswerth ist es, dass bei reichlicher und gleichmässiger Sauerstoffzufuhr es möglich ist, die Hefepilze vegetiren zu lassen, ohne dass sie gleichzeitig Gährung erregen. Die Regel ist aber die, dass sie zugleich Gährung hervorrufen und eine mässige Sauerstoffathmung unterhalten. Nur durch letzteren Vorgang sind sie aber zu dauerndem Wachstum befähigt.

Eine andere sich zu einer fundamental-biologischen zuspitzende Frage betrifft die primäre Bildung der Hefepilze. Bekanntlich können zuckerhaltige Flüssigkeiten in regelmässige Gährung übergehen, ohne dass ihnen Hefe zugesetzt wird, vorausgesetzt, dass sie die zur Ernährung der letzteren nöthigen Stoffe enthalten. Sowie die Gährung beginnt, entwickelt sich in solchen Flüssigkeiten der Hefepilz. Entwickelt er sich aus in der Flüssigkeit bereits vorhandenen und aus der Luft stammenden Keimen, oder entwickelt er sich ohne Keim spontan durch *generatio spontanea* oder *aequivoca*, durch Archebiosis? Es mag genügen, anzuführen, dass für die erstere Alternative die triftigsten Gründe, namentlich aber die zahlreichen Erfahrungen von Schwann⁴⁴⁾, Helmholtz⁴⁵⁾, Schröder und Dusch⁴⁶⁾, Pasteur u. A. sprechen, die alle darin übereinstimmen, dass es gelingt, gährungsfähige und ganz eminent zersetzliche Stoffe für lange Zeit vollkommen unverändert zu erhalten, wenn man die in den Lösungen derselben bereits vorhandenen Keime tödtet und den Zutritt neuer aus der Luft (wobei Luftabschluss durchaus nicht nöthig ist, sondern es genügt, die zutretende Luft vorher auszuglühen, oder durch Watte, Schiessbaumwolle etc. zu filtriren, um die darin enthaltenen Keime zurückzuhalten) zu verhindern: im übrigen aber hat die Chemie mit der allgemeinen Frage der Archebiosis vorläufig nichts zu schaffen. Zu den Lebensbedingungen des Hefepilzes zählen aber auch solche, theils physikalische, theils chemische, welche als Bedingungen des Lebens überhaupt anzusehen sind. Hierher gehört aber vor Allem die Temperatur. Die Minimaltemperatur, bei welcher der Hefepilz noch leben kann, ist noch nicht genau bestimmt. Es scheint aber erwiesen zu sein, dass er, ohne zu sterben, bis auf 0° und darunter abgekühlt werden kann, wenn dann nur wieder sehr vorsichtig und allmählich die Temperatur erhöht wird. Das Temperaturmaximum ist ein anderes für bereits getrocknete und für noch feuchte Hefe. Vorsichtig getrocknete Hefe darf einer Temperatur von fast 100° ausgesetzt werden, ohne dass sie abstirbt. Feuchte dagegen soll nach A. d. Mayer⁴⁷⁾ bereits bei + 53° unwirksam werden. Sehr empfindlich ist *Saccharomyces cerevisiae* gegen rasche Wasserzufuhr ebensowohl wie gegen Wasserentziehung; relativ wenig empfindlich dagegen für die Beimengung fremdartiger Stoffe und gegen gewisse Gifte (Blausäure, Strychnin, Antimonsalze, Phenol, Arsenik u. a.). Am schädlichsten scheint ihm das Quecksilberchlorid und Schwefeldioxyd zu sein. Weit empfindlicher gegen letzteres Gas wie die Alkoholgährungspilze sind gewisse Pilze, welche zu sogenannten Weinkrankheiten in Beziehung stehen, ein Umstand deshalb von hervorragender praktischer Bedeutung, weil man durch einen geringen Zusatz dieses Gases die Entwicklung von Weinkrankheiten einschränken kann, ohne die Gährung selbst zu benachtheiligen.

Wirkungsmodus des Bierhefepilzes. Gährungstheorien. Einer so auffallenden Erscheinung wie die Alkoholgährung, konnte es zu allen Zeiten an den verschiedensten Deutungen nicht fehlen, die selbstverständlich stets nur den jeweiligen Stand wissenschaftlicher Erkenntniss widerspiegeln. Als aber die Hefe aus einem chemischen sehr unklaren Begriffe sich in einen physiologischen verwandelte, nachdem sie als ein lebender, wenngleich sehr elementarer Organismus erkannt war, bereitete sich naturgemäss ein Wendepunkt in den Gährungstheorien vor. Die vor der Entdeckung des Hefepilzes oder vor der Erkenntniss seiner Lebenserscheinungen aufgestellten Gährungstheorien kann man als mechanisch-chemische, die späteren als vitalistisch-biologische bezeichnen. Von den ersteren ist die von Liebig⁴⁸⁾ aufgestellte um deswillen von besonderem Interesse, weil sie versuchte, alle Gährungen überhaupt von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu erklären, und von ihrem Autor

auch dann noch festgehalten wurde, als die wichtigen Untersuchungen von Schwann u. A. zu einer mehr biologischen Auffassung der Alkoholgährung drängten. Liebig, die Bierhefe sowie die Fermente überhaupt als sehr leicht zersetzliche und in fortdauernder Selbstzersetzung begriffene Substanzen betrachtend, erklärte ihre Wirkung daraus, dass dieselben den Zustand innerer molekularer Bewegung auf an und für sich weniger leicht zersetzliche Stoffe: die gährungsfähigen zu übertragen vermögen und dadurch den Anstoss zum Zerfall der letzteren, d. h. zur Gährung geben. Mit dieser Theorie verwandt waren schon lange vor Liebig von Willis und Stahl ausgesprochene Ansichten über das Wesen der Gährungen. Seit den umfassenden Untersuchungen von Pasteur verlor die Liebig'sche Theorie jedoch auch in Deutschland allmähig an Boden und kann heute wohl als ein überwundener Standpunkt bezeichnet werden, obgleich vor wenig Jahren noch Liebig⁴⁹⁾ in einer geistvollen Abhandlung den Versuch machte, sie in wünschlich modificirter Form aufrecht zu erhalten. Heute wissen wir mit voller Bestimmtheit, dass Sprosspilze und Alkoholgährung sich wechselseitig bedingen und dass überall, wo gewisse Sprosspilze vegetirend beobachtet werden, Spaltung von Zucker in Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure stattfindet, und überall wo das letztere der Fall ist, auch sprossende und sich vermehrende Zellen aufgefunden werden können. Niemand bezweifelt mehr, dass die Alkoholgährung ein physiologischer Vorgang ist, der in der Wechselwirkung des sich auf Kosten des Zuckers und anderer Bestandtheile der zuckerhaltigen Flüssigkeit ernährenden und wachsenden Sprosspilzes und der Gährungsflüssigkeit besteht, sowie dass das Product dieser Wechselwirkung Alkohol, Kohlensäure, Glycerin, Bernsteinsäure und vielleicht auch noch andere Stoffe sind. Welche einzelne Phasen dieser Process aber durchläuft und ob er, wie Béchamp⁵⁰⁾ glaubt, schlechthin so aufgefasst werden darf, dass die Elemente des Zuckers als Nahrungsmittel von dem Pilze aufgenommen, Alkohol, Kohlensäure u. s. w. aber von ihm als wahre Excrete ausgeschieden werden, ist eine Frage, deren Lösung erst von der Zukunft zu erwarten steht.

Die physiologische Natur des Gährvorganges geht aber aus nichts klarer hervor, wie aus der neuerlich wahrgenommenen Thatsache, dass eine allerdings nur unvollkommene Alkoholgährung auch durch nicht zur Klasse der Saccharomyceten gehörige andere Pilze, so durch die Schimmelpilze *Mucor racemosus* und *Mucor Mucedo* hervorgerufen werden können, aber nur bei Abschluss von Sauerstoff. Bei solchem entwickeln sich die Mucorsporen direct zu sich durch Sprossung vermehrenden Mucorhefezellen und zugleich beginnt die Alkoholgährung. Bei Anwesenheit von Sauerstoff dagegen entwickeln sich die Mucorsporen zu einem reichverzweigten *Mycelium*, es tritt Gährung nicht ein, sondern das Mycelium verbrennt die organische Substanz zu Wasser und Kohlensäure (Fitz⁵¹⁾). Die merkwürdigen Beobachtungen von Pasteur, Lechartier und Bellamy⁵²⁾, dass unversehrte zuckerhaltige Früchte in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht, sofort beginnen Kohlensäure und Alkohol zu entwickeln, ohne dass Bildung von Hefe nachweisbar wäre, kann wohl nur so gedeutet werden, dass die Zellen des Fruchtfleisches, die bei Anwesenheit von Sauerstoff die organische Substanz langsam verbrennen, bei Luftabschluss befähigt werden, Zucker zu verzehren und Alkohol und Kohlensäure zu liefern. Es muss jedoch erwähnt werden, dass derartige Gährungen träge verlaufen, häufig bald ganz aufhören, lange bevor aller Zucker vergohren ist, und dass endlich das Mengenverhältniss der Gährungsproducte, namentlich des Alkohols und der Kohlensäure, ein vom normalen abweichendes und auch kein constantes ist. So wie ihre Ursächlichkeit, ist auch ihr Verlauf ein anomaler.

Schizomyceten-Gährungen. Als solche bezeichnen wir diejenigen, welche nach den nun herrschenden Ansichten als durch organisirte Fermente, und zwar durch Spaltpilze (Schizomycesarten: Bacterien u. a.) hervorgerufen, angesehen werden. Sie sind weit weniger genau biologisch studirt wie die Alkoholgährung. Man zählt hierher:

1. **Milchsäuregährung.** Man versteht darunter die Spaltung gewisser Kohlehydrate und Zuckerarten, zunächst des Milchsückerz, des Rohrzuckers und Traubenzuckers unter Mitwirkung eines organisirten Fermentes in Milchsäure, ein Vorgang, der vom chemischen Standpunkte sich sehr einfach gestaltet, indem dabei 1 Mol. Zucker geradeauf in 2 Mol. Milchsäure zerfällt: $C_6H_{12}O_6 = 2(C_2H_4O_3)$. Das von Remak⁵³⁾ bereits gesehene und von Blondeau⁵⁴⁾ theilweise beschriebene Milchsäureferment: die Milchsäurehefe wurde von Pasteur näher studirt. In Masse gesehen, gleicht sie der Bierhefe, ist grau, wenig klebrig und erscheint unter dem Mikroskope in Gestalt kleiner Kügelchen von $\frac{1}{600}$ mm Durchmesser, vereinzelt oder auch wohl in Stäbchen aneinander gereiht; wenn sie vereinzelt sind,

zeigen sie die Brown'sche Molekularbewegung. Das Milchsäureferment, früher als *Penicillium glaucum* (Blondeau) bezeichnet, zählt jedenfalls zu den Bac-
 terien. Wird Milchsäurehefe so wie sie bei der Darstellung der Milchsäure aus
 Zucker oder Milch, Käse und Kreide (vgl. unter Milchsäure) gewonnen wird, in
 den erkalteten und klar filtrirten Absud von Bierhefe mit 15 bis 20 Thln. Wasser,
 zugleich mit Kreide und $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ der Flüssigkeit an Zucker gebracht, so be-
 ginnt in der auf $+ 30^{\circ}$ bis $+ 35^{\circ}$ erwärmten Flüssigkeit nach einigen Tagen leb-
 hafte Gasentwicklung, dann tritt Trübung und Bildung eines Niederschlages ein,
 wobei sich die Kreide zu Calciumlactat auflöst. Die nun sich viel reiner ab-
 scheidenden Milchsäurebakterien zugleich mit Kreide in Zuckerwasser gebracht,
 bewirken innerhalb einer Stunde Umwandlung des Zuckers in Calciumlactat.
 Ueberall da, wo in Zuckerlösungen von selbst Milchsäuregährung sich einstellt,
 beruht dies nach Pasteur darauf, dass sich in der Luft vorhandene Keime in
 der Flüssigkeit zu Milchsäurehefezelle ausbilden, welche sodann die Gährung her-
 vorrufen. Die für die Wirkung der Milchsäurehefe günstigste Temperatur scheint
 bei $+ 35^{\circ}$ zu liegen; ihre Wirkung wird beeinträchtigt durch ein gewisses Maass
 freier Säure (daher die Nothwendigkeit, die gebildete Milchsäure durch Kreide zu
 neutralisiren), und eignen sich schwach alkalische Flüssigkeiten am besten zur
 Entwicklung der Milchsäurehefe. Endlich scheinen die Milchsäurebakterien
 schwächere Zuckerconcentrationen zu lieben als *Saccharomyces cerevisiae*. Die
 Milchsäuregährung geht allem Anscheine nach ohne Mitwirkung von freiem Sauer-
 stoff vor sich. Gegenüber zahlreichen abweichenden Angaben ist von Pasteur
 erwiesen, dass bei normal verlaufenden Alkoholgährungen keine Spur von Milch-
 säure auftritt, wo es aber der Fall ist, darf mit Sicherheit angenommen werden,
 dass die Bierhefe Milchsäurehefe enthält. Wo Milchsäurehefe neben Alkoholhefe
 spontan auftritt, da bestimmt es die Zusammensetzung des Mediums, die der einen
 oder der anderen Hefeart günstiger sein kann, namentlich aber die Reaction der
 Flüssigkeit, ob der eine oder der andere Organismus das Uebergewicht erlangt und
 somit auch die einen oder die anderen Gährungsproducte vorwalten. Jene Zucker-
 arten, die am leichtesten in Alkoholgährung übergehen, lassen sich am schwersten
 in Milchsäure umsetzen und umgekehrt. Sorbit, Inosit, Mannit, Dulcit gehen gar
 nicht in alkoholische Gährung über, wohl aber in Milchsäuregährung. Die frei-
 willige Gerinnung der Milch wird gewöhnlich ebenfalls auf die Wirkung des or-
 ganisirten Milchsäurefermentes zurückgeführt, wobei man annimmt, dass die durch
 Gährung gebildete Milchsäure fälschlich auf das Casein der Milch wirke, und dadurch
 das Dickwerden derselben veranlasse. Dem gegenüber betrachtet A. Schmidt⁵⁵⁾
 die spontane Milchgerinnung als eine Spaltung des Milchzuckers durch ein lös-
 liches (enzymatisches) Ferment, welches durch Alkohol fällbar ist. Das durch
 Alkohol gefällte Ferment, in Wasser gelöst, bringt nach A. Schmidt Milchzucker-
 lösungen rasch zur Säuerung. Die Milchsäuregährung hat insoferne erhebliche
 praktische Bedeutung, als sie eine Hauptveranlassung zur Verderbniss der Zucker-
 rübensäfte bei der Rübenzuckerfabrikation ist; und als sie auch bei der Wein-
 bereitung in einzelnen Fällen auftritt, und dann das Ziehendwerden (französisch
pousse) der Weine bedingt.

2. Schleimige Gährung oder Mannitgährung. Diese tritt zuweilen in
 gewissen Weinen ein, sowie auch in den natürlichen zuckerhaltigen Säften von
 Runkelrüben, Möhren, Zwiebeln und überhaupt in Aufgüssen von Syrupen, worin
 Zucker und stickstoffhaltige Stoffe vorkommen. Sie kündigt sich durch ein
 Schleimigwerden dieser Flüssigkeiten an. Die Producte dieser Gährung des
 Traubenzuckers oder des vorher modificirten Rohrzuckers sind ein dextrinähnliches
 Gummi, Mannit und Kohlensäure. Das Ferment dieser Gährung besteht nach
 Pasteur aus kleinen Kügelchen von 1,2 bis 1,4 Mikromillim. Durchmesser, die
 rosenkranzartig aneinander gereiht sind. Bringt man diese Kügelchen in eine
 zuckerhaltige Flüssigkeit, worin stickstoffhaltige Nährstoffe und anorganische Salze
 enthalten sind, so tritt immer schleimige Gährung ein. Aus 100 Gewthln. Zucker
 erhält man ungefähr 51,09 Thle. Mannit und 45,5 Thle. Gummi; ausserdem
 entwickelt sich wie bemerkt Kohlensäure. Dafür liesse sich nachstehende Formel-
 gleichung aufstellen: $25(C_{12}H_{22}O_{11}) + 25(H_2O) = 12(C_{12}H_{20}O_{10}) + 24(C_6H_{14}O_6)$
 $+ 12(CO_2) + 12(H_2O)$. Doch sind die dieser Formelgleichung entsprechenden
 Gewichtsverhältnisse nicht constant, und erhält man zuweilen mehr Gummi als
 Mannit. Das bei der schleimigen Gährung gebildete Gummi wird durch Salpeter-
 säure nicht zu Schleimsäure, sondern zu Oxalsäure oxydirt. $+ 30^{\circ}$ scheint die
 zuträglichste Temperatur für die schleimige Gährung zu sein.

3. Glycerin-gährung. Nach der Beobachtung von A. Fitz⁵⁶⁾ lässt sich
 Glycerin durch einen vorläufig nicht näher beschriebenen Spaltpilz in Gährung
 versetzen und liefert als Gährungsproducte ausser Kohlensäure und Wasserstoffgas

normalen Butylalkohol und normale Buttersäure, und ausserdem Capronsäure und kleine Mengen Aethylalkohol. Bis zu einem gewissen Grade ist die Natur der Gährungsproducte von der Zusammensetzung der Gährflüssigkeit abhängig. Derselben muss aber unter allen Umständen Calciumcarbonat zugesetzt sein. Sät man in eine Gährflüssigkeit, die aus 2000 Thln. Wasser, 100 Thln. Glycerin, 1 Thl. Kaliumphosphat, 0,5 Thl. Magnesiumsulfat, 2 Thln. käuflichen Pepsins (als Nährstoff zugesetzt) und 20 Thln. Calciumcarbonat besteht, eine Spur des geeigneten Spaltpilzes und überlässt die Mischung bei $+40^{\circ}$ der Gährung, so vermehrt sich der Spaltpilz rapid, und es tritt spätestens nach 2 Tagen energische Gährung ein. Nach 10 Tagen ist sie beendigt. Dabei bilden sich die oben genannten Gährungsproducte (etwa 7,7 Proc. Normalbutylalkohol und 12,3 Proc. normales Calciumbutyrat des angewendeten Glycerins). Ausserdem entsteht eine kleine Menge einer nichtflüchtigen Säure: wahrscheinlich Milchsäure und eine Base der Picolinreihe. Ersetzt man das Pepsin der Gährflüssigkeit durch Ammoniaksalze, so entsteht die letztere nicht. Bei hohem Glyceringehalt der Gährflüssigkeit geht nach den Beobachtungen von Fitz der Schizomyces in Folge der Anhäufung des Butylalkohols in die widerstandsfähige und inactive Form von Dauersporen über. Nimmt man den Butylalkohol (durch Destillation) weg, so keimen die Dauersporen wieder aus, werden zum Spaltpilz, vermehren sich und erregen von Neuem Gährung. Die Dauersporen behalten sehr lange ihre Keimfähigkeit. A. Fitz ist der Ansicht, dass es zwei sehr nahe verwandte Spaltpilze gebe, die Glycerin vergähren, der eine liefere Normalbutylalkohol, der andere aber Aethylalkohol; auch fand er, dass Mannit bei gleicher Behandlung Mannit, Aethylalkohol, Normalbutylalkohol und Bernsteinsäure liefere, Stärke und Dextrin aber nur kleine Mengen Aethylalkohol.

4. Fäulnissgährung. Fäulniss. Als Fäulniss bezeichnet man die bald nach dem Tode thierischer, aber auch pflanzlicher Organismen spontan beginnende Zersetzung derselben, die mit dem Auftreten sehr übelriechender flüchtiger Zersetzungsproducte verbunden ist. Zu dieser Veränderung vorzugsweise geeignet sind die Eiweisskörper und die Albuminoide, und da diese die Hauptmasse der thierischen Ernährungsfüssigkeiten und Gewebe ausmachen, so erklärt es sich, warum Thierstoffe besonders leicht der Fäulniss unterliegen. Aber auch Pflanzensamen, Hülsenfrüchte, gewisse Gemüse u. s. w., die reich an Eiweisskörpern sind, gehen in Fäulniss über. Die längst bekannte Thatsache, dass der Eintritt der Fäulniss von genau denselben Bedingungen abhängig ist, wie jener der Gährungen, sowie dass die sogenannten gährungswidrigen Mittel auch fäulnisswidrige sind und umgekehrt, wies von jeher darauf hin, dass die Fäulniss nur als eine besondere Art von Gährung zu betrachten sei, ebenso wusste man schon lange, dass bei Fäulnissprocessen elementare mikroskopische Organismen sich in Menge entwickeln, ohne dass man aber dieselben als Ursache der Fäulniss auffasste. Ihre Entwicklung meinte man erfolge deshalb, weil ihre Keime aus der Luft zugeführt würden oder auch wohl in den fäulnissfähigen Stoffen bereits vorhanden seien und in diesen einen günstigen Boden ihres Wachsthums fänden. Schon Schwann, Ure, Helmholtz haben sich aber dahin ausgesprochen, dass diese mikroskopischen Organismen als organisirte Fermente die Ursache der Fäulniss seien, und Pasteur führte später den stricten Beweis, dass 1) bei Fäulnissvorgängen derartige mikroskopische Organismen stets zugegen sind, und 2) dass wenn beim Beginn des Versuches der Zutritt organischer Keime verhütet wird, es niemals zur Fäulniss komme, mögen die Fäulnisssubstrate auch noch so veränderlicher Natur sein. Ueber die Natur der Fäulnissfermente lässt sich gegenwärtig nur so viel aussagen, dass sie wohl ohne Ausnahme zu den Spaltpilzen und zwar zu den Bacterien gehören, und dass sich bei ihnen eine grosse Mannigfaltigkeit der Formen nachweisen lässt; es bedürfen aber die darüber vorliegenden Angaben einer weit genaueren Sichtung, als ihnen bisher zu Theil geworden ist. Es scheint endlich, dass ihre Rolle bei der Fäulniss insoferne eine verschiedene ist, als eine Klasse derselben Spaltungsvorgänge hervorruft, während eine andere Oxydationswirkungen vermittelt. In der That ergiebt ein näheres Studium der Fäulnisserscheinungen, dass dabei fermentative Spaltungen, durch welche den Eiweisskörpern selbst noch sehr nahe stehende Körper entstehen und Oxydationen, durch welche die einfachsten Verbrennungsproducte gebildet werden, alterniren. Auch ist es ein charakteristisches Merkmal der Fäulniss, dass nie auf einmal die ganze Masse des fäulnissfähigen Körpers zersetzt wird, sondern noch viel davon unverändert ist, wenn in der Lösung schon die einfachsten Producte wie Kohlensäure und Ammoniak vorhanden sind. Von besonderer Wichtigkeit für das Verständniss der Fäulnissvorgänge ist die Thatsache, dass dieselbe bei Luftzutritt und bei Luftabschluss in gleicher Weise von Statten geht, nur bei Luftabschluss etwas träger. Da man nun aus den vorhandenen Beob-

achtungen schliessen muss, dass die eigentlichen, d. h. die Spaltungen bewirkenden Fäulnisfermente Anaerobien sind, d. h. zu ihrer Entwicklung und Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs nicht bedürfen, entsteht die wichtige Frage, wie bei Fäulnis unter Luftabschluss die dann ebenfalls erfolgenden Oxydationen zu Stande kommen? Nencki⁵⁷) schliesst aus seinen Studien über Fäulnis, dass die unter Hydratation vor sich gehenden Fäulnissspaltungen durch *Micrococcus ureae* Cohn (*Monas crepusculum* Ehrenb.) zu Stande kommen, während er für das verbrennende Ferment die Microbakterien ansieht, die sich in faulenden Flüssigkeiten in unzähliger Menge vorfinden und durch Sporenbildung vermehren (Köpfchenbakterien). Für ihre oxydirende Wirkung bei Luftabschluss stellt Nencki⁵⁸) die Hypothese auf, dass sie fähig sind Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl OH zu spalten, wodurch das Auftreten von Reductionsgasen neben Hydratations- und Oxydationsproducten allerdings erklärt wäre. Dem sei wie ihm wolle, jedenfalls steht der causale Zusammenhang der Bakterien mit der chemischen Zersetzung der Eiweisskörper und Albuminoide bei der Fäulnis ausser allem Zweifel.

Fäulnisproducte. Wenn man berücksichtigt, dass die fäulnisfähigen Körper zu den complexesten organischen Verbindungen gehören, so kann auch die grosse Mannigfaltigkeit der Fäulnisproducte nicht Wunder nehmen. Sehr bemerkenswerth ist es, dass dieselben, soweit es sich um Fäulnis der Eiweisskörper und ihrer nächsten Derivate handelt, die gleichen sind wie diejenigen, welche man beim Schmelzen dieser Stoffe mit Alkalien erhält (Nencki), und ebenso unterscheiden sich die Producte, die durch Fäulnis bei Luftzutritt gebildet werden, nicht von denjenigen, die bei Abschluss der Luft entstehen. In allen Fällen erhält man Peptone, Amidosäuren: Amidoessigsäure (Glycin), Amidovaleriansäure (Butalanin), Amidocaprinsäure (Leucin), Aethylamidoparaoxybenzoesäure (Tyrosin), Phenol, Indol und Skatol, mit deren Auftreten das Tyrosin verschwindet, flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, normale und Isobuttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure), flüchtige organische Basen (Aethylamin, Trimethylamin, Amylamin), sodann Kohlensäure, Ammoniak, Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und Grubengas. In forensisch-chemischer Beziehung ist die Beobachtung von Selmi, Casali und Pesci⁵⁹), dass bei der Leichenfäulnis ein Körper gebildet werde, der alle Reactionen der Alkaloide zeigt, von besonderem Interesse und kann der Verfasser dieses Artikels aus eigener Erfahrung diese Angaben durchweg bestätigen. Untersuchungen von Nencki und Wälchli⁶⁰) haben weiterhin ergeben, dass die Producte, welche aus den eigentlichen Eiweisskörpern entstehen, und diejenigen aus den Albuminoiden quantitativ und qualitativ von einander abweichen. So giebt Glutin bei der Fäulnis ähnlich wie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien kein Tyrosin, sondern Glycin und Leucin, auch wird aus Glutin weder Phenol noch Indol gebildet. Auch die flüchtigen Fettsäuren sind verschieden, denn während aus dem Glutin fast nur Essigsäure entsteht, liefern die eigentlichen Eiweisskörper vorwiegend Buttersäure und Valeriansäure. Elastin verhält sich bei der Fäulnis dem Glutin ähnlich. So wie letzteres liefert es bei der Fäulnis die aromatischen Fäulnisproducte nicht, sondern nur Leucin und Glycin und von den flüchtigen Säuren vorwiegend Valeriansäure. Mucin dagegen liefert Phenol und Indol und von flüchtigen Säuren fast nur Buttersäure.

Ueber den chemischen Modus der Fäulnisvorgänge haben Hoppe-Seyler⁶¹) und Nencki⁶²) allgemeine Betrachtungen angestellt, auf welche wir als sehr leenswerthe verweisen. Ersterer macht geltend, dass allen sogenannten Fäulnisgährungen die Entwicklung von Kohlensäure oder die Bildung einer Carboxylverbindung gemeinsam sei, die vorher nicht vorhanden war, bei allen endlich finde Entwicklung von Wasserstoff statt, oder eine dem entsprechende Reduction eines Theiles der vorhandenen Verbindungen. Die Reductionen aber, welche hier vorkämen seien nur solche, wie sie Wasserstoff in *statu nascendi* auszuführen vermöge. Für die energischen Oxydationen, welche bei Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff neben den eigentlichen Fäulnisvorgängen einhergehen, giebt Hoppe-Seyler die Erklärung, dass das Sauerstoffmolekül durch Wasserstoff in *statu nascendi* in Wasser und ein Atom freien Sauerstoffs gespalten werde, welches sofort den Charakter des activen Sauerstoffs im Ozon annehme; die sogenannte Verwesung würde hierin ihre Erklärung finden. Verwandt diesen Betrachtungsweisen sind die von Nencki, der den Fäulnisfermenten die Fähigkeit zuertheilt, Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl zu spalten (s. w. o.)

5. Buttersäuregährung. Unter Buttersäuregährung versteht man zunächst die aus Milchzucker, Rohrzucker und anderen Kohlehydraten stattfindende Bildung der Buttersäure unter fermentativen Erscheinungen, wie sie im zweiten Stadium der Milchsäuregährung wahrgenommen werden können, wo sich 2 Mol. Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff spalten nach der

Gleichung: $2(C_3H_6O_3) = C_4H_8O_2 + 2(CO_2) + 4H$, demnach nach einem der Fäulnissgärung, die ja ebenfalls Buttersäure liefert, entsprechenden Modus. Buttersäure erhält man aber auch bei der Glycerin-gärung (s. o.), endlich bei der Gärung von Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Schleimsäure. Haben wir nun für jede dieser Buttersäuregärungen je ein besonderes Ferment anzunehmen, und zwar ein organisirtes? Hierüber herrscht noch völlige Unklarheit. Für die Bildung der Buttersäure aus Milchsäure nimmt Pasteur ein solches an, welches er näher studirte und als zur Gattung „Vibrio“ gehörig bezeichnet. Es würde sich also auch hier um Bacterien handeln. Pasteur fand, dass dieses Ferment in Zuckerlösungen, worin phosphorsaure Salze und Ammoniaksalze enthalten sind, sich vermehre und Buttersäuregärung hervorrufe. Es bleibt nach Allem aber noch sehr fraglich, ob die sogenannte Buttersäuregärung als eine geschlossene Gährungsform festgehalten werden könne und nicht vielmehr unter die Fäulnissgärungen zu subsumiren sei.

6. Ammoniakgärung. Harnstoffgärung. Der gelassene Harn, einige Zeit sich selbst überlassen, geht in die sogenannte alkalische Harn-gärung über, wobei derselbe von ursprünglich saurer Reaction allmählig neutral, dann alkalisch wird, sich durch Krystalle von Ammonium-Magnesiumphosphat und durch Pilzvegetationen trübt, einen ammoniakalischen Geruch annimmt und mit Säuren versetzt, braust. Diese Veränderungen sind die Folge der Umsetzung des Harnstoffs: des Amids der Kohlensäure in Ammoniumcarbonat, welche unter Wasseraufnahme nach der Formelgleichung: $CH_4N_2O + 2(H_2O) = CO_2(NH_4)_2$ erfolgt. Diese Umsetzung ist es, welche man als Ammoniakgärung oder Harnstoffgärung bezeichnet. In früherer Zeit: unter dem Einflusse der Liebig'schen Gährungstheorie nahm man an, dass dieselbe durch den dem Harn stets beigemengten Harnblasenschleim erfolge, der als ein fäulnissfähiger Körper durch seine bald eintretende Selbstzersetzung zum Fermente für den Harnstoff werde. Van Tieghem⁶³), Schönbein⁶⁴) und Pasteur⁶⁵) aber betrachten den Vorgang als eine durch ein organisirtes Ferment eingeleitete Gärung, und zwar durch einen Spaltpilz: *Micrococcus ureae* Cohn. Die Pilzhäutchen gährenden Harns durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser isolirt und gereinigt, führen frischen Harn rasch in alkalische Gärung über und zerlegen Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak. Musculus⁶⁶) hat die Pilze zu isoliren versucht, indem er faulenden Harn filtrirte. Er wusch das Filter mit Wasser aus und trocknete es bei gelinder Wärme. Etwas dieses Papiers rief in einer Harnstofflösung sofort Spaltung des Harnstoffes in Kohlensäure und Ammoniak hervor. Färbt man ein derartiges Papier mit Curcuma und trocknet es, so ist es nach Musculus ein äusserst empfindliches Reagens auf Harnstoff, indem es sich in neutralen Harnstofflösungen in Folge der Bildung von Ammoniumcarbonat durch die Wirkung der wieder auflebenden Pilze in wenigen Minuten braun färbt. Auch Pasteur betrachtet die von aussen stammenden Pilze als das ausschliessliche Ferment der Ammoniakgärung, allein seine Ansicht ist durchaus nicht unbestritten. Man hat darauf hingewiesen, dass die Fälle keineswegs so gar selten sind, wo die Harnstoffgärung bereits in der Blase stattfindet, bevor also der Harn mit Luft in Berührung war, ein Einwand, welchem Pasteur dadurch zu begegnen versuchte, dass er hervorhob, in solchen Fällen könnten die Pilze durch Katheterisiren in die Blase gelangt sein; überdies sei die Harnröhre den unendlich kleinen Fermentkörperchen gegenüber dem Themsetunnel zu vergleichen und könnten sie sich darin sicherlich frei bewegen. Kaum wird Jemand in Abrede stellen wollen, dass die Ammoniakgärung durch organisirte Fermente zu Stande kommen könne, aber sicher ist es, dass sie auch die Folge der Wirkung löslicher Fermente sein kann. Musculus erkannte als ein solches den durch Alkohol gefällten und bei gelinder Wärme getrockneten Schleim, welcher mit dem Harn bei Blasenkatarrh abgeschieden wird. Derselbe ist frei von allen Fermentzellen oder Organismen, zerlegt aber in wässriger Lösung Harnstoff in kurzer Zeit. Durch abermaliges Fällen wird dieses Ferment als eine amorphe glänzende Masse erhalten, von welcher 0,1 g genügt um 0,2 g Harnstoff in 50 cem Wasser in Ammoniumcarbonat zu verwandeln.

Ob die Spaltung der Galläpfelgerbsäure in Gallussäure, Ellagsäure und einen inactiven Zucker, welche bei Luftzutritt unter Schimmelbildung erfolgt, als Gerbsäuregärung zu bezeichnen ist, und ob sie durch ein organisirtes Ferment bewirkt wird, wäre erst noch zu ermitteln.

Bezüglich der im Sinne der Pasteur'schen Theorien als Oxydationsgärung bezeichneten Essigbildung verweisen wir auf Essig und Essigbildung.

schneeweiss und pulverisierbar zu erhalten. Es war stickstoff- und schwefelhaltig und hinterliess beim Verbrennen 7,76 Proc. Asche. Der Stickstoffgehalt betrug 4,3 Proc. Löslich in Wasser und in Glycerin, verwandelte es bei $+20^{\circ}$ bis $+30^{\circ}$ erhebliche Mengen von Stärke in Zucker und löste unter Mitwirkung von wenig Tropfen höchst verdünnter Salzsäure (0,2 pr. m. Säuregehalt) Fibrinflocken fast vollständig auf. Nach der Wittich'schen Methode wurden ferner nachgewiesen, oder zu isoliren versucht: diastatische und invertirende Fermente aus den Bienen und dem Bienenbrote (Erlenmeyer u. A. v. Planta⁸⁹), das diastatische Ferment des Bauchspeichels (v. Wittich und Hüfner⁹⁰), endlich das Pepsin.

Ein anderes zur Isolirung der löslichen Fermente mit gutem Erfolge mehrfach angewendetes Verfahren beruht auf ihrer Eigenschaft, von feinpulverigen in ihrer Lösung hervorgerufenen Niederschlägen mit niedergezogen zu werden.

So gewann Cohnheim⁹¹) das diastatische Ferment des Speichels, das Ptyalin, indem er frischen gemischten menschlichen Speichel mit Phosphorsäure stark ansäuerte und hierauf Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zusetzte. Der Niederschlag von Calciumphosphat, auch die Eiweisskörper und das Speichelferment enthaltend, wurde auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, welches das Ferment wieder löste. Aus der wässrigen Lösung wurde es durch Alkohol in zarten weissen Flocken gefällt. Zur weiteren Reinigung wurde es aus der wässrigen Lösung wiederholt durch Alkohol gefällt, dann bei niedriger Temperatur, oder im Vacuum getrocknet. So dargestellt, war es stickstoffhaltig und verbrannte auf Platinblech mit Horngeruch vollständig. Die wässrige Lösung wandelte Stärke rasch in Zucker um, und zwar bei neutraler, schwach saurer und schwach alkalischer Reaction. Nach derselben Methode versuchte Cohnheim⁹²) das diastatische Ferment des Bauchspeichels zu isoliren. Auf gleichen Principien fusst auch die Darstellung des peptonbildenden Fermentes des Bauchspeichels durch Danilewsky⁹³). Natürlicher Bauchspeichel oder Pankreasinfusum wurde mit gebranntem Magnesia im Ueberschusse versetzt, filtrirt und das Filtrat mit Collodium geschüttelt. Es entstand ein gallertiger Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Alkohol-Aether wieder gelöst wurde. Hierbei blieb ein gelblicher Bodensatz zurück, der das peptonbildende Ferment enthielt. Die Lösung desselben in Wasser besass eine blassgelbe Farbe, gab mit verdünnter Salz- oder Essigsäure im Ueberschusse der Säure verschwindende Trübungen und verwandelte bei $+35^{\circ}$ bis $+45^{\circ}$ Fibrinflocken in Peptone.

Nach einer ähnlichen Methode stellte endlich Brücke⁹⁴) Pepsin dar, indem er die abpräparirte Schleimhaut des Schweinemagens zerschneidet, mit Wasser wusch und mit verdünnter Phosphorsäure bei $+38^{\circ}$ so lange digerirte, bis der grösste Theil der Masse gelöst war. Die filtrirte Lösung wurde mit Kalkwasser neutralisirt, der Niederschlag gesammelt, mit Wasser gewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und allmählig mit einer kalt gesättigten Lösung von Cholesterin in 4 Thln. starkem Weingeist und 1 Thl. Aether versetzt. Das Cholesterin, welches sich in Form eines feinen weissen Schlammes an der Oberfläche absetzte, wurde wiederholt mit der Flüssigkeit geschüttelt, dann filtrirt, und mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser, dann mit reinem Wasser bis zur Entfernung aller Salze gewaschen. Der Cholesterinbrei wurde hierauf mit wasserhaltigem Aether behandelt, der Aether abgossen, die wässrige Flüssigkeit nochmals mit Aether gewaschen und der Aether verdunstet. Die wässrige nach dem Filtriren klare Lösung ist eine concentrirte Pepsinlösung, welche nach dem Ansäuern Eiweisskörper energisch verdaut. Beim Verdunsten hinterlässt sie einen grauweissen amorphen stickstoffhaltigen Rückstand, der sich in nicht angesäuertem Wasser ziemlich schwer löst. Dieses Pepsin wird durch Platinchlorür und durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt, nicht aber durch Salpetersäure, Tannin und durch Sublimat. Ein wirksames Pepsin erhielt auch Diakonow⁹⁵), indem er bei nüchternen Hunden aus einer Magenfistel gewonnenen Magensaft filtrirte, und wenn er sich bei der Prüfung albuminfrei erwies, der Dialyse unterwarf, wobei Säuren, Salze und Peptone diffundirten, während die Pepsinlösung auf dem Dialysator zurückblieb. Auch nach dem v. Wittich'schen Verfahren können sehr wirksame Pepsinlösungen erhalten werden. Die nach verschiedenen Methoden bereiteten „käuflichen Pepsine“ sind sehr häufig gänzlich unwirksam. Eine von Scheffer⁹⁶) vorgeschlagene Darstellung solchen zu Heilzwecken verwendbaren Pepsins gründet sich darauf, dass Pepsin aus sauren Auflösungen durch gesättigte Kochsalzlösung niedergeschlagen wird. Wirksam ist das Präparat nur dann, wenn man die Magenschleimhaut eine Stunde lang bei Körperwärme digerirt.

Alle so dargestellte Fermente liefern, wie aus Obigem hervorgeht, mehr oder weniger wirksame Präparate, entbehren aber jedweder Garantie chemischer Reinheit, und insbesondere enthalten sie meist noch Eiweisskörper. Auch scheint es,

als ob das v. Wittich-Hüfner'sche Verfahren sich in jenen Fällen zur Isolirung der Fermente nicht eigne, wo in einem Substrate mehrere verschieden wirkende Fermente vorkommen, wie dies bei der Bauchspeicheldrüse der Fall ist. So erhielt Hüfner⁹⁷⁾ nach dem v. Wittich'schen Verfahren aus der Bauchspeicheldrüse ein Ferment, welches gleichzeitig diastatisch und peptonbildend wirkte, und ausserdem aber noch neutrale Fette zerlegte, und v. Gorup-Besanez⁹⁸⁾ aus den Wickensamen ein gleichzeitig diastatisches und peptonbildendes Ferment. Eine sehr sinnreiche Methode hat Musculus⁹⁹⁾ angegeben, um aus der gekeimten Gerste ein wirksames Diastas (s. d. Artikel) zu gewinnen. Man giebt einen Gewichtstheil gekeimter Gerste, vorher getrocknet und gepulvert, in 2 Gewthele Wasser, lässt dige- riren, presst die Masse nach einer Stunde aus und versetzt die erhaltene Flüssig- keit mit dem gleichen Volumen von 80proc. Alkohol. Es entsteht ein sehr volumi- nöser Niederschlag, welchen man abfiltrirt. Das Filtrat wird abermals in gleicher Weise mit Alkohol gefällt, und der nun erhaltene geringe Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Das Filter sammt dem Niederschlage trocknet man bei gelin- der Wärme, und erhält so ein sehr energisch wirkendes Diastase-Papier.

In letzterer Zeit wurden drei Fermente nach Methoden isolirt, die zwar noch immer keine völlige Garantie für ihre chemische Reinheit darbieten, nach welchen sie aber jedenfalls reiner wie nach den bisher angewendeten Methoden erhalten werden, nämlich Emulsin, Trypsin und Invertin.

Emulsin (Synaptase). Das glykoside-spaltende Ferment aus den bitteren Man- deln stellte A. Schmidt¹⁰⁰⁾ nach folgender Methode dar: Bittere Mandeln werden durch Pressen und nachherige Extraction mit Aether von fettem Oel befreit, und hierauf durch Behandlung mit Alkohol das Amygdalin ausgezogen. Der Rückstand wird mit der drei- bis vierfachen Menge Wassers zu einem dünnen Brei an- gerührt, nach drei Stunden ausgepresst und filtrirt, das klare Filtrat so lange mit Alkohol versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, nach dem Absetzenlassen filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen, der Niederschlag in möglichst wenig Wasser gelöst und daraus durch vorsichtiges Zusetzen von Essigsäure und nachheriges Durchleiten eines Kohlensäurestromes die Eiweisskörper gefällt. Wenn die abfil- trirte Lösung mit Ferrocyankalium und Essigsäure noch Niederschläge giebt, so wird die Fällung mit Alkohol wiederholt, wodurch der Rest von noch vorhandenen Eiweisskörpern, namentlich bei längerem Stehen unter Alkohol in Wasser unlös- lich wird. Die Alkoholniederschläge werden nach dem Auswaschen mit Alkohol wieder in Wasser gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrate lässt sich das Emulsin ge- winnen entweder durch Verdunsten im Vacuum, wobei es als gelblich durch- scheinende spröde Masse zurückbleibt, oder durch Fällen mit absolutem Alkohol und Waschen mit Aether. Hierbei wird es in Form eines weissen Pulvers er- halten, welches aber ziemlich hygroskopisch ist und sich allmählig bräunlich färbt. Auf die eine oder die andere Weise erhalten, verändert es trocken seine Eigen- schaften in Jahresfrist nicht, es löst sich in Wasser und Glycerin leicht. Seine wässrige Lösung reagirt neutral, dreht die Polarisationssebene nach links und dif- fundirt durch colloïdale Scheidewände ziemlich leicht. Sie wird gefällt durch Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Ferrosulfat, Zink- und Kupfersulfat, Silbernitrat, nicht durch die Verbindungen schwerer Metalle mit organischen Säuren und nicht durch Ferrocyankalium. Beim Kochen von Emulsin mit Barytwasser entwickelt sich Ammoniak; nach Thomson und Richardson bildet sich daneben emul- sinsaurer Baryt. Bei der Elementaranalyse gab es in 100 Thln.: Kohlen- stoff 48,76, Wasserstoff 7,13, Stickstoff 14,16 und Schwefel 1,25 als Mittel zweier gut stimmenden Analysen. Bei älteren Analysen mit nach unvollkommeneren Me- thoden dargestelltem Emulsin erhielt Bull in 100 Thln.: Kohlenstoff 42,75 bis 43,74, Wasserstoff 6,69 bis 7,37, Stickstoff 11,40 bis 11,64 und Schwefel 1,25, während Thomson und Richardson in 100 Thln.: Kohlenstoff 48,78 und 48,4, Wasser- stoff 7,79 und 7,68, Stickstoff 18,81 und 18,74 Thele. fanden.

Das von A. Schmidt dargestellte Emulsin bewirkte in wässriger Lösung bei $+ 35^{\circ}$ bis $+ 40^{\circ}$ rasche Spaltung des Amygdalins in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker, während glycerinige Lösungen von Emulsin und Amygdalin mit ein- ander gemischt, nicht auf einander wirken. Die Wirkung des Emulsins wird durch Mineralsäuren, Alkalien und kohlensaure Alkalien verhindert.

Trypsin nennt W. Kühne¹⁰¹⁾ das peptonbildende Ferment des Bauch- speichels, welches er reiner darstellte, als es vor ihm geschehen war, wo dem Fermente immer noch ein eigenthümlicher Eiweisskörper beigemischt blieb, den W. Kühne Leukoïd nennt. Zur Gewinnung des Trypsins fällt man die Drüsen- extracte wiederholt mit Alkohol, löst die Fällungen bei 0° in Wasser, fällt aber- mals mit absolutem Alkohol, löst wieder in Wasser und versetzt die wässrige Lösung mit 1 proc. Essigsäure, wodurch ein Niederschlag von Leukoïd entsteht.

Wird derselbe gut ausgewaschen, so besitzt er kein Verdauungsvermögen. Das Filtrat davon abermals mit Alkohol gefällt, liefert einen Niederschlag von noch unreinem Trypsin. Völlig gereinigt wird es durch wiederholte Fällung mit Alkohol, dann durch Dialyse der wässerigen Lösung und nochmalige Fällung mit Alkohol. Aus der wässerigen Lösung durch Verdunsten bei $+40^{\circ}$ gewonnen, ist es ein blass strohgelber Körper, durchsichtig, von eigenthümlicher Elasticität, so dass er zu einer leichten wolligen Masse aufbröckelt, leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Glycerin. Mit Wasser oder Salzlösung bei $+40^{\circ}$ digerirt, bleibt es völlig unverändert. Beim Aufkochen aber zerfällt die Lösung des Trypsins in coagulirtes Albumin und in Peptone; vollkommen coagulirt es jedoch nur in saurer Lösung. In wässriger Lösung verdaut das Trypsin Fibrinflocken fast momentan. In der Lösung sind Peptone, Antipeptone (Körper, welche durch Trypsin nicht weiter verändert werden), Leucin, Tyrosin und ein mit Chlor und Brom sich violett färbender Körper enthalten. Dabei entstehen nach Kühne zuerst Peptone, die sich secundär in Antipeptone und in krystallisirbare Amidosäuren: Leucin, Tyrosin etc. spalten. Durch Säuren gequollenes Collagen verwandelt das Trypsin in Leimpeptone, wobei sich weder Leucin noch Glycin bilden. Bindegewebe wird von Trypsin nicht gelöst, aber die eiweissartigen Einlagerungen werden vollkommen daraus entfernt. Auf Stärke und Zucker wirkt Trypsin nicht. Salicylsäure hemmt seine Fermentwirkung nicht.

Invertin. Das invertirende Ferment des Hefepilzes zu isoliren wurde wiederholt versucht, so von Hoppe-Seyler¹⁰²⁾, von Gunning¹⁰³⁾, Berthelot¹⁰⁴⁾ und Donath¹⁰⁵⁾. Diese Versuche lieferten Präparate von abweichenden Eigenschaften, von denen das von Hoppe-Seyler erhaltene wohl das am wenigsten verunreinigte war. Auf die Angaben Hüfner's und Al. Schmidt's, dass die Pankreasfermente und Emulsin im trocknen Zustande bis auf 100° erhitzt werden können, ohne ihre Wirksamkeit einzubüssen, unternahm es jüngst M. Barth¹⁰⁶⁾, die Methode zur Isolirung des Invertins zu verbessern. Sein Verfahren ist folgendes: Frische Presshefe wird zerbröckelt und in einer flachen Schale bei gewöhnlicher Temperatur (höchstens bei 40°) so lange getrocknet, bis sie sich pulverisiren lässt. Das Pulver wird dann im Luftbade etwa 6 Stunden auf 100° bis 105° erhitzt, nach dem völligen Erkalten parthienweise mit Wasser zum Brei angerührt und 12 Stunden lang bei 40° digerirt. Der wässrige Auszug wird durch ein Colirtuch abgepresst und hierauf filtrirt. Je feiner die Hefe zerrieben war, desto schwerer geht das Filtriren von Statten, desto reichlicher aber wird die Ausbeute an Ferment. Das gelbbraune klare Filtrat wird hierauf in das 5- bis 6fache Volumen von 96proc. Alkohol gegossen, wodurch ein weisser flockiger, sich bald zusammenballender Niederschlag entsteht, der nach dem Absetzen filtrirt wird. Der Niederschlag wird auf dem Filter mehrere Male mit Alkohol ausgewaschen und vom Alkohol durch Pressen möglichst befreit: er stellt das immer noch mit Eiweisskörpern verunreinigte Ferment dar. Durch das Fälln mit Alkohol werden aber die ersteren in Wasser vollkommen unlöslich. Wird daher der Niederschlag nach dem Abpressen des Alkohols mit Wasser digerirt, so geht nur das Ferment in Lösung, während die Eiweisskörper als gallertiger Niederschlag sich absetzen. Durch wiederholtes Fälln der wässrigen Lösung mit Alkohol wird das Ferment weiter gereinigt. Dabei ist es nöthig den durch Alkohol erzeugten Niederschlag etwa 10mal mit absolutem Alkohol auszuwaschen, da denselben nur so alles Wasser, welches ihm eine klebrige Beschaffenheit verleiht und sein völliges Auswaschen hindert, entzogen werden kann. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol nimmt aber der Niederschlag noch auf dem Filter eine feinkörnige Beschaffenheit an und wird nach dem Abpressen beim Trocknen unter der Luftpumpe schneeweiss und leicht zerreiblich. Die Ausbeute an Invertin nach diesem Verfahren beträgt etwa 0,4 Proc. der angewendeten Hefe. So dargestellt ist es ein weisses Pulver, beim Schütteln mit Wasser eine klare schäumende bräunlichgelbe, neutral reagirende Lösung gebend. Dieselbe mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht, trübt sich nicht und wird weder durch Ferrocyankalium, noch durch Eisenchlorid gefällt. Höchst verdünnte Kupfersulfatlösung und Natronlauge giebt keine rosa Färbung (daher keine Peptone), Bleiessig bewirkt starke, Kupferlösung geringe Fällung, Mercurosalze liefern einen weissen in Essig- und Salpetersäure löslichen Niederschlag. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferte das Präparat in 100 Thln.: Kohlenstoff 43,9, Wasserstoff 8,4, Stickstoff 6,0, Schwefel 0,63 Thle. auf aschenfreie Substanz berechnet. Die Asche betrug 22,01 Proc. und bestand nur aus den Phosphaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Das so dargestellte Invertin bewirkt Inversion des Rohrzuckers und zwar schreitet bis zu einer gewissen Grenze dieselbe proportional der Quantität des angewendeten Fermentes fort. Im Allgemeinen bedarf das Invertin zur Wirkung längere Zeiträume wie andere Fermente,

Gährungs- und fäulnisswidrige Mittel.

Conservationsmethoden. Da gährungs- und fäulnissfähige Bestandtheile in den meisten unserer Nahrungsmittel nicht fehlen, ja darin sogar vorwiegend vertreten sind, so haben die Methoden, durch welche wir die Verderbniss solcher Nahrungsmittel verhindern können, eine hohe praktische Bedeutung, und erfreulicher Weise sind dieselben gegenwärtig so vervollkommenet, dass die dadurch erzielten Resultate geradezu glänzende sind. Als gährungs- und fäulnisswidrige Mittel müssen alle diejenigen bezeichnet werden, durch welche die für Gährungs- und Fäulnissvorgänge erforderlichen Bedingungen vollkommen ausgeschlossen werden. Diese Bedingungen aber sind wie wir nun bereits wissen, eine über 0° und unter 100° liegende Temperatur, die Gegenwart von Wasser, und die Gegenwart oder die Möglichkeit des Hinzutretens von in der Luft enthaltenen organisirten Fermentkeimen. Temperaturen unter 0° (Frostkälte) und von 100° (Kochhitze) schliessen daher, so lange diese Temperaturen anhalten, Gährungs- und Fäulnissvorgänge aus, und wirken demnach conservirend, ebenso aber auch alle jene Agentien, die für die Fermentorganismen Gifte sind und sie tödten oder unwirksam machen. In der That zielen alle zur Anwendung kommenden Conservationsmethoden auf die Benutzung von Frostkälte und Kochhitze, auf Wasserentziehung und auf die Tödtung oder Veränderung der vorhandenen Fermentkeime, endlich auf die Abhaltung der in der Luft vorhandenen von dem gährungs- oder fäulnissfähigen Körper.

Wir conserviren Fleisch und andere leicht veränderliche Nahrungsmittel durch Aufbewahren in Eiskellern und Eisschränken, durch Kochen, wobei vorhandene Keime getödtet werden und nachherige Abhaltung der Luft; durch Trocknen (Trocknen der Stockfische, Tasajo der Südamerikaner: Fleisch in lange Streifen geschnitten wird am Feuer oder an der Sonne getrocknet, Fabrikation comprimierter Gemüse) oder durch Zusatz von Stoffen zu den Nahrungsmitteln, welche ihnen das Wasser entziehen, zum Theil allerdings auch auf die Fermente verändernd wirken: hierher gehört das Einsalzen, Einpöckeln etc. Zum Einsalzen von Fleisch dient entweder reines Kochsalz, oder Kochsalz mit Zusatz von etwas Salpeter oder Rohrzucker. Das Fleisch wird zuerst mit Salz tüchtig eingerieben, oder auch wohl in concentrirter Lösung eingespritzt (Lignac), und kommt dann mit Salz bestreut in Fässer, in welchen es zusammengepresst wird. Dabei fliesst die sogenannte Salzlake aus, durch welche dem Fleische ein grosser Antheil seines Wassers, gleichzeitig aber auch nährende Bestandtheile entzogen werden. Die Wirkung des „Einmachens“ der Obstarten mit Zucker hat ebenfalls den Zweck, das Wasser zu binden, zugleich aber wird hier durch das Einkochen ein weiterer Theil des Wassers entfernt, und werden vorhandene Keime getödtet. Luftabschluss bezwecken: das Einschmelzen von Fleisch in Fett, oder das Bedecken von Obstsaften mit einer Fettschicht. Aehnliche Vorschläge sind: Fleisch mit Gyps zu umgiessen und die Gypshülle nachher mit Fett zu tränken; oder es mit Asche, Sand, Kleie, Paraffin zu bedecken. Wasserentziehend und luft-abhaltend zugleich wirken: Uebergiessen der fäulnissfähigen oder gährungs-fähigen Substanzen mit Alkohol und Aufbewahren unter denselben (Conservation anatomischer und zoologischer Präparate); doch kömmt hier auch die giftige Wirkung des Alkohols auf die Fermente in Betracht.

Eine Conservationsmethode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit für thierische und pflanzliche Nahrungsmittel gleich passend ist die Appert'sche. Sie wird gegenwärtig im grossen Maassstabe in Anwendung gezogen und liefert tadelfreie Conserven: Fleisch, Gemüse, condensirte Milch etc., welche sich viele Jahre unverändert und frisch erhalten, und für Verproviantirung von Festungen, Schiffen und für die Verpflegung von Armeen im Felde ausgezeichnet bewährt haben. Mit einer von Fastier vorgeschlagenen Verbesserung ist das Verfahren folgendes: Die Nahrungsmittel namentlich Fleischspeisen und Gemüse werden mit den gewöhnlichen Zuthaten nahezu fertig gekocht in Blechbüchsen so eingefüllt, dass sie etwa $\frac{3}{4}$ des Raumes derselben einnehmen, sodann ein Deckel hermetisch so aufgelöthet, dass eine kleine Oeffnung in selbem frei bleibt; die Büchsen werden hierauf im Dampfbade etwa eine Stunde lang erhitzt; der Dampf aus dem Innern entweicht dabei durch die Oeffnung im Deckel und mit ihm die noch vorhandene Luft. Hält man dieselbe für vollständig ausgetrieben, so verlöthet man auch die Oeffnung im Deckel und steigert die Temperatur eines Wasserbades, in welchem man nun die Büchsen noch einmal erhitzt, durch Eintragen von Kochsalz auf 108° bis 110° , und lässt langsam erkalten. Wenn die Operation gelungen ist, so beobachtet man nach dem völligen Erkalten, dass die Deckel der Büchsen etwas concav, nach einwärts gezogen sind.

Gährungs- und fäulnißwidrig durch Tödtung oder chemische Veränderung der Fermente, oder der fäulniß- und gährungsfähigen Körper selbst wirken: Schwefeldioxyd (schweifige Säure); es wird vorzugsweise benutzt zur Conservirung von Bier, Wein (Einschwefeln der Fässer) und wirkt auch dadurch, dass es der in den Fässern enthaltenen Luft den Sauerstoff entzieht; findet aber auch zur Conservirung von Fruchtsäften Anwendung. Aehnlich wirken schweifigsaure Salze, Tannin und Gerbstoffe überhaupt (Gerben und Lederfabrikation), Metallsalze, namentlich Sublimat (die Masse zum Einbalsamiren enthält gewöhnlich Sublimat, Kyanisiren der Eisenbahnschwellen), Kupfer- und Eisensalze, namentlich Holzessigsäure (ebenfalls zur Conservation von Holz verwendet), Arsenik (zur Conservation von ausgestopften Thieren angewendet), chromsaures Kalium, essigsaures Kalium, Essigsäure, Kalkwasser, dann Phenole (hierauf beruht die conservirende Wirkung des Räucherns des Fleisches), Salicylsäure, Benzoesäure, Zimmtsäure, Kresotinsäure, Thymol. Von den aromatischen gährungswidrigen Körpern ist die sehr wirksame Salicylsäure seit ihrer Empfehlung durch H. Kolbe Gegenstand lebhafter Discussion gewesen¹⁰⁸). Das jüngste der bis nun vorgeschlagenen Conservirungs- und Desinfectionsmittel ist der von Th. Zöller¹⁰⁷) empfohlene Schwefelkohlenstoff. Nach des Genannten Versuchen wird in einer mit Schwefelkohlenstoffdampf erfüllten Atmosphäre die Alkoholgährung gehemmt und Fleisch, Brot, Früchte, Harn etc. halten sich darin bei gewöhnlicher Temperatur ohne zu faulen oder zu schimmeln. Für 1 Liter Luftraum genügen 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff. Für das Verständniß der Wirkung ist es von Interesse, dass die Eiweisskörper durch Schwefelkohlenstoff coagulirt werden. Als fäulnißwidriges Mittel wird aber auch die Kohle, namentlich die Holzkohle betrachtet, und zwar auf Grund der Thatsache, dass sich Trinkwasser in innen oberflächlich verkohlten Tonnen aufbewahrt, lange unverändert erhält, dass Bestreuen von Fleisch mit Holzkohle die Fäulniß desselben verzögert und endlich wegen ihrer Anwendung als Heil- und Reinigungsmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren (Kohlenkissen) u. s. w. Ihre Wirkung in diesem Sinne ist aber nur zum Theil durch ihre bekannte Eigenschaft erklärt, Riechstoffe und demnach auch Fäulnißgase zu absorbiren und demgemäß einen Theil der Fäulnißproducte der Wahrnehmung zu entziehen. Bezüglich des in vielen Punkten abweichenden Verhaltens der organisirten und der löslichen Fermente gegen Gifte und andere Agentien verweisen wir auf den Eingang dieses Artikels.

G.-B.

Fermentöle, Fermentolea sind die flüchtigen Oele genannt, welche sich erst bei Gährung von Pflanzenstoffen erzeugen, und daher nur bei der Destillation der gegohrenen Pflanzensubstanzen, nicht der frischen Pflanzen erhalten werden. Die Alchymisten¹) sollen schon solche Fermentolea gekannt und als Quintessenzen bezeichnet haben. Büchner stellte (1835) zuerst ein solches Fermentöl aus *Erythraea Centaurium* Pers. dar, indem er die Pflanze mit Wasser übergossen mehrere Tage stehen liess, und nach eingetretener Gährung dann destillirte. Da diese Fermentöle sich meistens nur in geringer Menge bilden, so werden sie durch Cohobiren oder durch Sättigen des Destillats mit Kochsalz, Ausschütteln mit Aether und Verdampfen daraus abgeschieden. Diese Oele sind meistens gelblich, grünlich oder von blauer Farbe, leichter als Wasser, und darin etwas leichter löslich als die gewöhnlichen ätherischen Oele; sie sind nicht näher untersucht, daher genügt eine kurze Angabe der bis jetzt dargestellten Fermentöle. Es sind solche erhalten: aus dem blühenden Kraut von *Chaerophyllum sylvestre*²), aus den Wurzeln von *Chelidonium majus*⁴), dem frischen Schierlingskraut von *Conium maculatum*⁵), dem frischen Kraut von *Erythraea Centaurium*⁶), von *Erica vulgaris*⁷), den Blättern von *Tussilago Farfara*⁸), von *Marrubium album*⁹), von Plantagobläthern¹⁰), aus den frischen Blättern der Eiche¹¹), der Weide (*Salix pentandra*¹²), aus den Blättern von *Trifolium fibrinum*¹³), aus den Blättern des Weinstockes (*Vitis vinifera*¹⁴), aus dem blühenden Kraut von *Achillea Millefolium*¹⁵), und von *Salvia pratensis*¹⁶).

Fermentöle: 1) Becker, Arch. Pharm. [2] 55, S. 161. — 2) Rep. Pharm. 53, S. 299. — 3) Bley, Arch. Pharm. [2] 45, S. 50. — 4) Bley, Ebend. 48, S. 156. — 5) Landerer, Rep. Pharm. 94, S. 237. — 6) Büchner, Ebend. 53, S. 299. — 7) Bley, Arch. Pharm. [2] 21, S. 302. — 8) Bley, Rep. Pharm. 62, S. 406. — 9) Bley, Arch. Pharm. [2] 10, S. 67. — 10) Bley, Ebend. 40, S. 130. — 11) Ebend. 26, S. 48. — 12) Ebend. 40, S. 129. — 13) Bley, Jahrb. pr. Pharm. 2, S. 207. — 14) Bley, Rep. Pharm. 69, S. 301. — 15) Bley, Arch. Pharm. [2] 30, S. 167. — 16) Bley, Arch. Pharm. 51, S. 257. — 17) Ann. Ch. Pharm. 39, S. 121. — 18) Arch. Pharm. [3] 1, S. 234.

In manchen Aepfeln bildet sich beim Liegen im Zellengewebe ein durch Destillation mit Wasser zu erhaltendes Fermentöl, Maloöl von Rossignon¹⁷⁾, welches Moschus ähnlichen Geruch zeigt (64,1 Kohlenstoff auf 20,6 Wasserstoff und 15,2 Sauerstoff enthaltend), bei 109° siedet und mit trockenem Chlorwasserstoff eine krystallinische Verbindung giebt.

Böhncke-Reich¹⁸⁾ erhielt bei Destillation von Sauerteig aus Roggenmehl mit Wasser ein gelbes Fermentöl von ananasähnlichem Geruch.

Das Bittermandelöl und das Senföl gehören streng genommen auch hierher, da sie in den Pflanzen nicht fertig gebildet enthalten sind, sondern sich hier auch erst durch eine Art Gährung bilden.

Fg.

Fernambukholz s. Rothholz.

Ferreira. Die harzartige Masse*), welche sich zwischen Rinde und Holz bei *Ferreira spectabilis* oft in Massen von 20 bis 30 Pfund findet, enthält hauptsächlich Angelin (s. Bd. I, S. 565), daneben geringe Mengen krystallisirbarer organischer Säuren (Angelinsäure?), Harz, Farbstoff u. s. w.

Ferricyan. Ferridcyan ist ein aus 2 Atomen Eisen und 12 Atomen Cyan bestehendes sechswerthiges Radical $Cy_{12}Fe_2 = Cfy(Cfy)$, welches in den Ferricyaniden angenommen wird; diese enthalten die Bestandtheile von 1 Mol.

Eisencyanid und 6 Mol. Cyanmetalle: $Cy_6Fe_2 + 6 CyM$, sie werden aber von den meisten Chemikern nicht als eigentliche Doppelcyanide, sondern als Verbindungen des Radicals Ferricyan mit 6 At. Metall = $Cfy M_6$ aufgefasst, aus denselben Gründen, weshalb in den Ferrocyaniden das Radical Ferrocyan angenommen wird (s. S. 230). Da die Ferricyanide das sechswerthige Doppelatom Eisen des Eisenoxyds Fe_2 enthalten, so ist die einfache Formel $FeCy_6M_3$ nicht statthaft.

Die Ferricyanide sind von L. Gmelin entdeckt; er gewann sie aus den Ferrocyaniden durch Einwirkung von Chlor: $2 Cfy M_4 + 2 Cl = Cfy M_6 + 2 ClM$.

Wie Chlor wirken auch Brom, Ozon und zahlreiche andere Oxydationsmittel (s. Ferricyankalium S. 235); man erhält so aus den verschiedenen Ferrocyaniden namentlich die löslichen Ferricyanide. Die unlöslichen gewinnt man aus Ferricyankalium oder Ferricyanwasserstoff durch Fällung, wobei im ersten Falle stets Kalium in den Niederschlag eingeht.

Ferricyanwasserstoff scheidet sich allmählig in feinen glänzenden bräunlichen Krystallnadeln ab, wenn man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Ferricyankalium nach und nach mit 2 bis 3 Vol. rauchender Salzsäure versetzt. Man reinigt sie wie Ferrocyanwasserstoff. Die Säure ist sechsbasisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; sie reagirt stark sauer und zersetzt kohlen saure Salze. Sowohl in trockenem Zustande, als auch besonders in Lösung ist sie leicht veränderlich; sie färbt sich rasch blau und haucht Cyanwasserstoff aus³¹⁾.

*) Jahresber. d. Chem. 1866, S. 773.

Ferricyan: L. Gmelin, 4. Aufl. I, S. 342 bis 396; Graham-Otto, Lehrb. 4. Aufl. 2, S. 1143 ff. — 1) Buff, Ann. Ch. Pharm. 91, S. 253; Jahresber. d. Chem. 1854, S. 378. — 2) Jacquemin, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 349; Jahresber. d. Chem. 1864, S. 302. — 3) Kilmeyer, Dingl. pol. J. 214, S. 324; Wehrlin u. Schlumberger, Dingl. pol. J. 214, S. 327; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 1218. — 4) Wyruboff, Ann. ch. phys. [5] 8, p. 444; Bull. soc. chim. 27, p. 169; Jahresber. d. Chem. 1876, S. 311. — 5) Schorlemmer, Lehrb. d. Kohlenstoffverbindungen 1871, S. 72 ff. — 6) Skraup, Ann. Ch. Pharm. 186, S. 371. — 7) s. Note¹⁸⁾ bei Ferrocyan; Rieckher, Jahrb. pr. Pharm. 15, S. 1; Kolb, Jahrb. pr. Pharm. 16, S. 332; Zimmermann, Dingl. pol. J. 127, S. 211; Reindel, J. pr. Chem. 76, S. 342; Böttger, Pharm. J. Trans. [3] 1, p. 927; Jahresber. d. Chem. 1871, S. 358; Rhen, Dingl. pol. J. 206, S. 151. — 8) Reichart, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 19, S. 539; Jahresber. d. Chem. 1870, S. 402. — 9) Handl, Jahresber. d. Chem. 1859, S. 276; Schabus, Jahresber. d. Chem. 1850, S. 165, 359; Wallace, Chem. Soc. Q. J. 7, p. 77; Jahresber. d. Chem. 1854, S. 377; Schiff, Ann. Ch. Pharm. 113, S. 183; Scacchi, Pogg. Ann. 109, S. 365. — 10) Vogel, Dt. chem. Ges. 1871, S. 90, 164; N. Jahrb. Pharm. 18, S. 340; Gintl, Chem. Centr. 1871, S. 591. — 11) Städel, Jahresber. d. Chem. 1869, S. 328; Bony, Bull. soc. chim. [2] 24, p. 268; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 234; Skraup, Dt. chem. Ges. 8, S. 1503. — 12) Diehl, J. pr. Chem. 79, S. 430; Löwe, Dingl. pol. J. 144, S. 159. — 13) Reindel, J. pr. Chem. 100, S. 6; 102, S. 43; 65, S. 450; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 340; 1855, S. 438. — 14) Weltzien, Ann. Ch. Pharm. 136, S. 166. — 15) Böttger, Dingl. pol. J. 206, S. 155. — 16) Löwe, Jahresber. d. Chem. 1857, S. 273. — 17) Eder, Jahresber. von Städel 1876, S. 82. —

Die Ferricyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich; sie krystallisiren mit schön rubinrother Farbe; diejenigen der Erden und schweren Metalle sind unlöslich. Charakteristisch ist besonders die blaue ganz unlösliche Eisenoxydulverbindung, Turnbull's Blau. Eisenoxydsalze erzeugen keine Fällung. Die unlöslichen Ferricyanide geben beim Behandeln mit Alkalien das extraradicale Metall leicht als Oxyd ab, in Lösung geht aber nicht reines Ferricyankalium, sondern ein Gemenge von diesem und Ferrocyanalkalium; unter Umständen auch nur letzteres. Säuren machen aus den Ferricyaniden in der Kälte Ferricyanwasserstoff CfyH_6 frei, beim Erhitzen wird dieser zersetzt unter Entwicklung von Blausäure. Gegen concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor, ferner gegen ammoniakalische Silberlösung und Quecksilberoxyd und beim Glühen verhalten sich die Ferricyanide wie die Ferrocyanide. Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien führen die Ferricyanide unter Abscheidung von Schwefel in Ferrocyanide über; dasselbe bewirken viele andere Reductionsmittel, besonders leicht in alkalischer Lösung (s. Ferricyankalium S. 228).

Ferricyanäthyl scheint wie die Ferrocyanverbindung zu entstehen. Ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt¹⁾.

Ammonsalz $\text{Cfy}(\text{NH}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet schön rubinrothe Krystalle, die meist durch Salmiakkrystalle verunreinigt sind. Das Salz ist luftbeständig²⁾.

Anilinsalz entsteht aus Ferricyanwasserstoff und Anilin. Sehr unbeständige violette Blättchen³⁾.

Barytsalz ist nicht dargestellt.

Bleisalz $\text{CfyPb}_3 + 16\text{H}_2\text{O} (?)$. Beim Vermischen von Ferricyankalium mit Bleilösung schiessen dunkelbraunrothe Krystalle an, die in Wasser, namentlich in warmem, etwas löslich sind.

Calciumsalz $\text{CfyCa}_3 + 12\text{H}_2\text{O} (?)$. Feine rothe Nadeln, zerfliesslich.

Eisenoxydsalz, Eisenferricyanid. Ferricyankalium giebt mit Eisenoxydsalzen eine dunkelbraune Flüssigkeit. Beim Eindampfen derselben scheidet sich ein blauer Körper ab. Durch Reductionsmittel entsteht Berlinerblau, welches bei Anwendung von Zinnchlorür von besonders schöner Farbe ist.

Eisenoxydulsalz, Eisenferricyanür, Turnbull's Blau $\text{Cfy}3\text{Fe}$. Der mit Eisenoxydulsalzen erhaltene blaue Niederschlag ist dem gewöhnlichen Berlinerblau sehr ähnlich, aber in seiner Zusammensetzung etwas abweichend. Das Turnbull's Blau erhält man auch aus löslichem Berlinerblau und Eisenoxydul-lösung (s. Eisen-Kaliumsalz des Ferrocyan).

Die Verbindung besitzt eine noch schönere Farbennuance und stärkeren Kupferglanz als Berlinerblau, ist ebenso unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und anderen Lösungsmitteln, löslich in Oxalsäure und ist Colloidsubstanz. Durch Kalilauge geht sie in Ferrocyanalkalium und Eisenoxydoydul über. An Salzsäure soll sie Eisen abgeben und in gewöhnliches Berlinerblau übergehen⁴⁾.

Das aus Ferricyankalium erhaltene Präparat ist stets kaliumhaltig, durch Auswaschen lässt sich das Kalium nicht vollständig entfernen.

Turnbull's Blau wird von den meisten Chemikern als eine Ferricyanverbindung betrachtet. Schorlemmer⁵⁾ hält es für eine Ferrocyanverbindung, indem er annimmt, dass Ferricyankalium durch Eisenoxydullösung zunächst zu Ferrocyanalkalium reducirt und dieses durch das gleichzeitig entstehende Eisenoxydsalz und überschüssiges Oxydulsalz in die Verbindung $\text{Cfy}_2\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}_2\overset{\text{II}}{\text{Fe}} = \text{Fe}_5\text{Cy}_{12}$ übergehe.

Nach Skraup⁶⁾ wird jedoch Ferricyankalium, wenigstens wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, in der Kälte durch Eisenoxydulsalz nicht reducirt, wohl aber in der Siedhitze, so dass wenn in heisser Lösung gefällt wird, dem Turnbull's Blau

¹⁸⁾ Wallace, Jahresber. d. Chem. 1854, S. 377, 743. — ¹⁹⁾ Mercer, Jahresber. d. Chem. 1847—1848, S. 479. — ²⁰⁾ Kern, Chem. News 33, p. 184; Jahresber. von Städel, 1876, S. 82; Mohr, Ann. Ch. Pharm. 105, S. 57; Jahresber. d. Chem. 1858, S. 99, 628. —

²¹⁾ Monthier, J. pharm. [3] 11, p. 254. — ²²⁾ Reindel, J. pr. Chem. 103, S. 166; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 301; Zeitschr. Chem. 1870, S. 147. — ²³⁾ Weltzien, Jahresber. d. Chem. 1866, S. 109; Schönbein, J. pr. Chem. 98, S. 65. — ²⁴⁾ Parker, Jahresber. d. Chem. 1870, S. 999; Kühn, Zeitschr. Pharm. 1858, S. 97; Arch. Pharm. [2] 101, S. 129; 102, S. 129. — ²⁵⁾ E. Lenssen, Ann. Ch. Pharm. 91, S. 240; Bolley, Ann. Ch. Pharm. 87, S. 254. — ²⁶⁾ Schaller, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 275; 2, p. 93; Jahresber. d. Chem. 1864, S. 301, 312. — ²⁷⁾ Braun, Ann. Ch. Pharm. 125, S. 164. —

²⁸⁾ Wyrouboff, Bull. soc. chim. 14, p. 145. — ²⁹⁾ Reynoso, Ann. ch. phys. [3] 30 p. 252; Jahresber. d. Chem. 1850, S. 358. — ³⁰⁾ Gintl, J. pr. Chem. 108, S. 109; Wien. Acad. Ber. [2] 60, S. 470; 59, S. 554. — ³¹⁾ Schafarik, J. pr. Chem. 90, S. 18; Reindel, J. pr. Chem. 102, S. 207.

erhebliche Mengen des gewöhnlichen Berlinerblaus beigemischt sein können (vgl. auch Ferrocyan Eisen S. 234).

Kadmiumsals. Blassgelber Niederschlag.

Kaliumsals, Kaliumeisencyanid, Anderthalb-Eisencyankalium, Rothes Blutlaugensals C_{6}FyK_6 . Von L. Gmelin entdeckt, bildet sich durch Oxydation aus dem Ferrocyanalkalium (s. S. 235). Zu seiner Darstellung wendet man am vortheilhaftesten Chlor oder Brom an. Man leitet in eine verdünnte kalte wässerige Lösung von Ferrocyanalkalium (von 1,085 spec. Gew.) langsam und unter öfterem Umrühren so lange Chlorgas, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine blaue Fällung, sondern nur eine Braunfärbung erzeugt, dampft dann die Lösung rasch ein und lässt krystallisiren. Bei richtiger Leitung des Processes sind die anschliessenden rothen Krystalle nahezu reines Ferricyankalium. In den Mutterlaugen findet sich Chlorkalium, daneben der Rest des gelöst gebliebenen Ferricyankaliums, den man durch Fällung mit Eisenoxydsals abscheiden kann. Ist noch unverändertes Ferrocyanalkalium zugegen (wenn die Krystalle gelb erscheinen), so muss nochmals mit Chlor behandelt werden. Durch zu langes Einleiten von Chlor findet, namentlich beim Erwärmen, weitere Zersetzung statt; es scheidet sich unlösliches Berlinergrün (s. Ferrocyanalkalium) ab, dessen Bildung schwer ganz zu vermeiden ist.

Bei der Fabrikation im Grossen wird statt der wässerigen Lösung festes Blutlaugensals angewendet; dasselbe wird partiell entwässert und fein gepulvert, und so lange Chlor hinübergeleitet, bis eine Probe, in Wasser gelöst, Eisenoxydsals nicht mehr blau fällt. Das Product, ein Gemenge von Ferricyankalium mit Chlorkalium, welches meist auch Ferrocyanalkalium oder Zersetzungsproducte enthält, wird entweder direct in den Handel gebracht oder durch Umkrystallisiren gereinigt⁷⁾.

Statt Chlor dient auch mit gutem Erfolg Brom; mit diesem scheint der Process glatter zu verlaufen⁸⁾.

Das Ferricyankalium krystallisirt in grossen dunkelrothen glänzenden rhombischen Prismen, isomorph mit dem Kobalti- und Manganicyankalium. Die Krystalle sind wasserfrei, besitzen das specif. Gewicht 1,85 und lösen sich in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 15^0 und $1\frac{1}{4}$ Thln. von 100^0 . Die Lösung ist intensiv roth und noch bei grosser Verdünnung stark gelb gefärbt. In Alkohol ist Ferricyankalium unlöslich. Beim Erhitzen verknistert es, entwickelt Cyan- und Stickgas und hinterlässt einen grauschwarzen Rückstand von Cyankalium, Kohleeisen, Berlinerblau etc.⁹⁾. Die wässerige Lösung wird im Sonnenlicht allmählig verändert, es entsteht Ferrocyanalkalium und ein blauer Körper; in dunkeln oder in gelben Flaschen ist die Lösung haltbar¹⁰⁾.

Chlor (auch Jod) führt Ferricyankalium zunächst in schwarze in Wasser mit violetter Farbe lösliche Krystalle über, die vielleicht Superferricyankalium FeCy_6K_2 sind¹¹⁾ (nach Städelers ist Fe hier vierwerthig); durch weitere Einwirkung von Chlor oder Brom findet vollständige Zersetzung statt, es entwickelt sich Chlorcyan, Blausäure etc. und alles Kalium geht schliesslich in Chlor- oder Bromkalium über (vgl. Ferrocyanalkalium S. 239).

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören das Salz bei längerer Einwirkung ebenfalls; salpetrige Säure, Untersalpetersäure und verdünnte Salpetersäure verwandeln es in Nitroprussidkalium. Verdünnte starke Säuren machen in der Kälte Ferricyanwasserstoff frei, beim Erwärmen Blausäure.

Durch reducirende Substanzen, namentlich in alkalischer Lösung, wird das rothe Blutlaugensals in gelbes übergeführt ähnlich wie Eisenoxydverbindungen in Oxydulverbindungen, so durch Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetalle, durch Sulfite und Hyposulfite, durch Kalium- und Natriumamalgam¹⁴⁾, ferner beim Kochen mit Alkali und Chromoxyd, Bleioxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul⁶⁾, Zinnoxidul, wobei Chromsäure, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd u. s. w. entstehen. Auch die Metalle selbst: Eisen, Zinn, Wismuth, Antimon, Palladium¹⁵⁾, Quecksilber¹⁶⁾, Silber¹⁷⁾ bewirken diese Reduction, zum Theil jedoch nur bei Luftzutritt.

Ueberhaupt ist Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein kräftiges Oxydationsmittel; Schwefel wird dadurch allmählig zu Schwefelsäure oxydirt, Phosphor zu Phosphorsäure, Jod zu Jodsäure, Cyankalium zu cyansaurem Kali; schweflige und phosphorige Säure, Stickoxyd (nicht Stickoxydul) werden in sauerstoffreichere Verbindungen übergeführt. Organische Substanzen: Oxalsäure, Zucker, Gummi, Dextrin, Stärke, Papier¹⁸⁾, Indigo¹⁹⁾ etc. werden oxydirt und verbrennen mehr oder weniger rasch zu Kohlensäure und Wasser¹⁸⁾.

Die Reduction des rothen Blutlaugensalzes mit Jodkalium oder freiem Jodwasserstoff gelingt einigermassen vollständig nur in concentrirter Lösung; bei genügender Verdünnung wird gar kein Jod ausgeschieden, da freies Jod unter Um-

ständen, wie Chlor und Brom, oxydirend auf das gelbe Blutlaugensalz wirkt. Mit Jodkalium geht Ferricyankalium auch eine krystallisirende Verbindung $\text{CfyK}_6 + 2 \text{KJ}$ ein²⁰⁾.

Ammoniak, sowie Phosphor- und Arsenwasserstoff werden von Ferricyankalium unter Bildung des Ferrosalzes zerlegt; Ammoniak entwickelt Stickstoff, bei Gegenwart von Kali scheidet sich Eisenoxyd ab^{21) 22)}. Wasserstoffsuperoxyd scheint reducirend zu wirken, es schlägt aus einem Gemenge von Ferricyankalium und Eisenoxydsalz Berlinerblau nieder²³⁾.

Gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sich Ferricyankalium wie Ferrocyanium. (Vgl. auch Note²⁴⁾).

Zur volumetrischen Bestimmung des Ferricyankaliums führt man dasselbe entweder zunächst in Ferrocyanium über (durch Kochen mit Eisenvitriol und Kali oder durch einige Stückchen Natriumamalgam) und titrirt dies mit übermangansaurem Kali (s. Ferrocyan S. 240); oder man versetzt Ferricyankalium in concentrirter wässriger Lösung mit Jodkalium und Salzsäure und titrirt das nach der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{H}_6 + 2 \text{HJ} = 2 \text{CfyH}_4 + 2 \text{J}$ ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Letzteres Verfahren wird genauer, wenn das Ferricyankalium durch Zusatz von schwefelsaurem Zink neben Jodkalium in Ferrocyanzink übergeführt wird; auf dieses wirkt freies Jod durchaus nicht ein. Ueber andere Methoden siehe die Noten^{25) 20) 18)} und Ferrocyan Note⁴¹⁾.

Das rothe Blutlaugensalz dient in der Technik hauptsächlich zur Hervorbringung von blauen Farben und als Oxydationsmittel in der Kattundruckerei. Vielleicht findet es wegen seiner Lichtempfindlichkeit einmal Anwendung in der Photographie¹⁰⁾.

Kalium-Ammoniumsals $\text{Cfy}(\text{NH}_4)_2\text{K}_2$ entsteht durch Lösen von 8 Thln. Ferricyankalium und 4,85 Thln. schwefelsaurem Ammon in 10 Thln. Wasser und Verdampfen der nach Abscheidung des schwefelsauren Kalis bleibenden Lauge. Schiefe rhombische Prismen, leicht löslich.

Kalium-Bariumsals $\text{CfyBa}_2\text{K}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Dunkelrothe fast schwarze Blättchen, in Wasser leicht löslich.

Kalium-Eisensals $\text{Cfy} 2 \text{FeK}_3$. Tröpfelt man in überschüssiges Ferricyankalium Eisenoxydullösung, so entsteht ein lösliches Blau, welches mit dem aus Ferrocyanium erhaltenen löslichen Blau identisch zu sein scheint (s. Kalium-eisenferrocyanür⁶⁾).

Kobaltsals CfyCo_3 . Rothbrauner flockiger Niederschlag.

Kobalt-Ammoniakals $\text{CfyCo}_3 + 4 \text{NH}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ entsteht aus Ferrocyanokobalt durch Behandeln mit Ammoniak bei Luftzutritt. Braunes Pulver, giebt an Säuren das Ammoniak ab²⁷⁾.

Kupfersals. Schmutzig gelbbrauner Niederschlag, der im Sonnenlicht unter Bildung von Ferrocyanokupfer rothbraun wird. Er enthält immer Kalium. In kaustischem und kohlensaurem Ammoniak löst er sich mit grüner Farbe. Mit Schwefelnatrium zersetzt er sich zu Ferrocyanatium, Schwefelkupfer und Schwefel¹⁸⁾.

Magnesiumsals. Rothbraune nicht krystallisirende Masse, in Wasser leicht löslich.

Mangansals. Graubrauner flockiger Niederschlag.

Natronsals $\text{CfyNa}_6 + 2(3?)\text{H}_2\text{O}$ erhält man wie das Kalisals. Man dampft die mit Chlor behandelte Lösung ein, vermischt mit Weingeist, wodurch etwa noch beigemengtes Ferrocyanals gefällt wird, und lässt das Filtrat verdunsten. Schön rubinrothe vierseitige Säulen, an der Luft zerfliessend. Man erhält es auch durch Vermischen von Ferricyankalium mit saurem weinsauren Natron¹³⁾.

Natrium-Kaliumsals. 1) CfyNa_4K_2 entsteht durch Vermischen der Lösungen von Ferricyankalium mit salpetersaurem Natron neben zuerst auskrystallisirendem Kalisalpeter. Selbst durch einen grossen Ueberschuss von Natronsalpeter entsteht hierbei kein kalifreies Ferrocyanatium. Auf dieselbe Weise bildet sich auch das Salz 2) CfyNa_2K_4 . 3) CfyNa_3K_3 krystallisirt beim Verdunsten eines Gemenges von Ferricyankalium und Ferrocyanatium in granatrothen cubischen Krystallen aus, in der Regel wasserfrei, selten mit 3 Mol. Wasser^{13) 22) 28)}.

Nickelsals. Braungelber Niederschlag.

Nickel-Ammoniakals $\text{CfyNi}_3 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsteht als gelber Niederschlag aus salpetersaurem Nickeloxydulammoniak und Ferricyankalium²⁹⁾.

Quecksilbersals. Ferricyankalium giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul gelbe Niederschläge, mit Quecksilberchlorid keine Fällung.

Silbersals CfyAg_6 . Pomeranzengelber Niederschlag, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak und kohlensaurem Ammon zu einer gelben Flüssigkeit löslich. Wird diese Lösung verdunstet, so scheidet sich das Silber-Ammoniakals

$\text{Cfy Ag}_6 + 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in kleinen rothen Prismen aus, die in kaltem Wasser unlöslich sind, von heissem partiell zersetzt werden unter Bildung von Ferrocyan-salz. Alkalien und Cyankalium zersetzen es schon in der Kälte zu Ferricyan-alkali und Silberoxyd (resp. Cyansilber); bei längerer Einwirkung wird Eisenoxyd abgeschieden³⁰⁾.

Strontium-Kaliumsalz $\text{Cfy Sr}_2\text{K}_2$. Hyazinthrothe Krystalle, wasserfrei; sie geben mit schwefelsaurem Natron das Kali-Natronsalz $\text{Cfy K}_2\text{Na}_4$.

Wismuthsalz. Gelbbrauner Niederschlag.

Zinksalz. Gelbbrauner, in Ammoniak und Ammonsalzen löslicher Niederschlag.

Zinnsalz. Zinnchlorür giebt mit Ferricyankalium eine weisse Gallerte, Zinnchlorid keinen Niederschlag.

H. O.

Ferrocaltit ist ein kalkreicher Ankerit in Basalt bei den Barfold-Fällen des Campaspe River in Victoria in Australien, ähnlich dem Sphärosiderit.

Ferrocobaltin, Ferrocobaltit ist kobaltreicher Misspickel von Hamberg bei Gosenbach im Siegenschen.

Ferrocyan ist ein aus 1 At. Eisen und 6 At. Cyan bestehendes Radical $\text{Cy}_6\text{Fe} = \text{Cfy}$, in freiem Zustande nicht bekannt. Es ist vierwerthig und verbindet sich mit Metallen zu den Ferrocyaniden Cfy M_4 , welche also die Bestandtheile von 1 Mol. Eisencyanür und 4 Mol. Cyanmetall enthalten ($\text{Cy}_2\text{Fe} + 4\text{CyM}$), sich aber von den gewöhnlichen Doppelcyanüren durch ihr chemisches Verhalten wesentlich unterscheiden. Während letztere, z. B. Kaliumsilbercyanür u. a. m. schon in der Kälte durch verdünnte Säuren leicht unter Blausäureentwicklung und Abscheidung von Metalcyanüren zersetzt werden (s. Cyanide Bd. II, S. 873), scheiden die Ferrocyanide unter gleichen Bedingungen kein Eisencyanür ab und geben keine Blausäure aus. Hier bewirken Säuren in der Kälte vielmehr eine Substitution des mit dem Ferrocyan verbundenen Metalles durch Wasserstoff, wodurch Ferrocyanwasserstoffsäure CfyH_4 , ein Körper mit stark sauren Eigenschaften, entsteht. Wie durch Wasserstoff, lässt sich das extraradicale Metall bei den löslichen Ferrocyaniden leicht durch andere Metalle ersetzen, so entsteht durch doppelte Zersetzung z. B. unlösliches rothes Ferrocyankupfer Cfy Cu_2 , weisses Ferrocyanzink Cfy Zn_2 u. s. f.

Bei allen diesen Zersetzungen wird niemals das Eisen des Ferrocyan substituirt; dies ist in der Verbindung nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren überhaupt nicht nachzuweisen, es wird weder durch kaustische, noch durch kohlen-saure Alkalien, noch durch Schwefelalkalien gefällt; die Gruppe Cy_6Fe bleibt intact. Man betrachtet diesen Atomcomplex deshalb als ein Radical.

Schon Gay-Lussac nahm in den Ferrocyaniden das Radical Cyanoferre an. Liebig trat dieser Ansicht bei; er nannte es Ferrocyan und dehnte die Annahme auch auf die Ferricyanide aus (s. d.). Er betrachtete sie als Haloïdsalze; in den Ferrocyaniden spiele Ferrocyan die Rolle eines vierwerthigen Halogens, eine Ansicht, die namentlich durch die Existenz des Ferrocyanwasserstoffs kräftig gestützt wurde. Berzelius betrachtete Ferrocyanalkium als eine gepaarte Verbindung von Cyankalium mit Eisencyanür, und verglich dasselbe mit den Fluorsiliciumverbindungen. Blomstrand¹⁾ nimmt an, dass die Cyanatome sich untereinander binden (paaren); er giebt für das Ferrocyanalkium die Formel $\text{Fe} : \text{Cy} \cdot \text{Cy} \cdot \text{Cy} \cdot \text{K}_2$, und betrachtet die Cyanatome als unter einander und

mit dem Eisen gepaart, d. h. fester gebunden als mit dem Kalium. Andere Formeln sind aufgestellt von Graham und Erlenmeyer²⁾; beiden liegt ein dreiverthiges polymeres Cyan, das Tricyan (oder Prussian) C_3N_3 zu Grunde, welches sich in vielen anderen Cyanverbindungen wiederfindet. Augenblicklich scheint die Formel Liebig's am meisten in Anwendung zu sein, aber auch die Formeln der gewöhnlichen Doppelcyanüre werden von vielen Chemikern für die Ferrocyanide angewandt, $\text{Cy}_2\text{Fe} + 4\text{CyM}$, weil noch einige andere Metalle: Mangan, Kobalt, Chrom, Platin und die Platinmetalle Doppelcyanide von dem Charakter der Ferrocyanide bilden und weil manche Uebergänge zwischen diesen und den gewöhnlichen durch Säuren zersetzbaren Doppelcyaniden vorhanden sind.

Ferrocyan: L. Gmelin, 4. Aufl. I, S. 342—396; Graham-Otto, Lehrb. 4. Aufl. 2, S. 1143 ff. — ¹⁾ Blomstrand, Chemie d. Jetztzeit, S. 313 ff. — ²⁾ Erlenmeyer, Lehrb. 1867, S. 148 ff. — ³⁾ Weith, Zeitschr. Chem. 1869, S. 381; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 323; Ann. Ch. Pharm. 87, S. 84; Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 379; Quantit. Anal. 6. Aufl. I, S. 496. — ⁴⁾ S. Ferricyan Note⁴⁾; Tissier, Compt. rend. 45, p. 232; Jahresber. d. Chem. 1857, S. 272. — ⁵⁾ S. Ferricyan¹⁾. — ⁶⁾ S. Ferricyan³⁾. —

Es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Ferrocyanide das zweiertheige Eisenatom Fe enthalten.

Die Ferrocyanide bilden sich beim Zusammenbringen von Eisencyanür mit Cyanmetallen; so entsteht aus Eisencyanür und Cyankalium Ferrocyankalium. Ueberhaupt haben die meisten Eisenverbindungen grosse Neigung bei Einwirkung von Cyanalkalimetallen Ferrocyanide zu bilden (s. Ferrocyanikalium).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung sämmtlicher Ferrocyanide dient das Ferrocyanikalium, welches fabrikmässig gewonnen wird (s. S. 235). Durch Fällung mit Metallsalzen erhält man daraus die unlöslichen Ferrocyanide, aus den letzteren, z. B. dem Berlinerblau, durch Zersetzen mit Natron, Baryt, Kalk u. s. f. die verschiedenen löslichen Salze. Sehr häufig entstehen hierbei Doppelsalze, welche zwei extraradicale Metalle enthalten; z. B. fällt Kupferlösung aus Ferrocyanikalium meist ein Ferrocyankupfer-Kalium, und dies giebt dann mit Natronlauge ein Kalinatron-Doppelsalz. Doppelsalze erhält man auch durch Behandeln von Ferricyaniden mit Schwefelalkalimetallen, z. B. nach der Gleichung: $\text{CfyK}_6 + \text{Na}_2\text{S} = 2 \text{CfyK}_3\text{Na} + \text{S}$. In reinem Zustande gewinnt man die Ferrocyanide aus Ferrocyanwasserstoff durch Neutralisiren mit Metalloxyden oder kohlensauren Salzen, oder durch Fällung mit Salzlösungen.

Die Ferrocyanverbindungen sind nicht giftig. Diejenigen der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle sind in Wasser löslich; sie krystallisiren meist schön und sind im wasserhaltigen Zustande gelb gefärbt, im wasserfreien farblos. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind unlöslich; viele derselben lassen durch ihre absolute Unlöslichkeit und ihre charakteristische Färbung die Gegenwart der Ferrocyanide leicht erkennen, z. B. das rothbraune Kupfersalz, das blaue Eisenoxysalz (Berlinerblau), das weisse Zinksalz. Durch Behandeln mit Alkalien gehen sie in die löslichen Ferrocyanalkalimetalle über, wobei das Metall, welches mit dem Ferrocyan verbunden war, als Oxyd abgeschieden wird (event. in Lösung bleibt). Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetalle fällen die durch diese Reagentien überhaupt fällbaren extraradicale Metalle als Schwefelmetalle. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entwickeln alle Ferrocyanide, namentlich die löslichen, Blausäure. Durch ammoniakalische Silberlösung, ebenso durch Quecksilberoxyd und Wasser, werden sie sämmtlich zersetzt; alles Cyan geht als Cyansilber-Cyanalkalimetall resp. Cyanquecksilber in Lösung und das Eisen wird als Oxyd gefällt. Diesen letzteren Reagentien gegenüber verhalten sich die Ferrocyanide also wie gewöhnliche Doppelcyanüre⁷⁾.

Beim Erhitzen spalten sich die Ferrocyanide im ersten Stadium wahrscheinlich in Eisencyanür und Cyanmetall; ersteres wird gleich weiter zerstört, es entwickelt Stickstoff und andere Gase und es bleibt ein Gemenge von Eisen und Kohle; das andere Cyanmetall ist bei Glühhitze beständig wie z. B. Cyankalium; oder es zerfällt auch in Kohle, Stickgas und Metall wie Cyanblei, oder in Cyan und Metall wie Cyansilber. Bei Luftzutritt bleiben Metalloxyde im Rückstande und Kohlenoxyd und Kohlensäure entweichen. Waren die Salze wasserhaltig, so entwickeln sich neben den genannten Gasen auch Blausäure und Ammoniak.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Ferrocyanide vollständig zersetzt, oft unter Entwicklung von Kohlenoxyd. Durch Chlor und viele andere Oxydationsmittel gehen sie in Ferricyanide über; durch Salpetersäure und salpetrige Säure in Nitroprusside; bei längerer Einwirkung findet in beiden Fällen weitere Zersetzung statt.

7) Atterberg, Bull. soc. chim. 24, p. 257. — 8) Wyrouboff, Ann. ch. phys. [4] 16, p. 281; Bull. soc. chim. [2] 12, p. 18; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 318. — 9) Wyrouboff, Ann. ch. phys. [4] 21, p. 279; Jahresber. d. Chem. 1870, S. 402. — 10) Diehl, Jahresber. d. Chem. 1860, S. 79. — 11) Pohl, J. pr. Chem. 81, S. 44; Jahresber. d. Chem. 1854, S. 749. — 12) Chevreul, Compt. rend. 29, p. 294; Jahresber. d. Chem. 1849, S. 292; Schoras, Dt. chem. Ges. 1870, S. 11; Nicklès, Dingl. pol. J. 190, S. 341; Stein, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 128. — 13) S. Ferricyan⁶⁾ u. 5). — 14) Technisches: Bolley, Handb. d. chem. Techn., Fabr. chem. Prod. aus thier. Abfallst. v. Fleck, S. 53 bis S. 66. — 15) Breuer, Dingl. pol. J. 162, S. 146; Schäffer, Ebend. 162, S. 147; Scheurer, Ebend. 214, S. 170. — 16) Aschoff, Arch. Pharm. (N.F.) 106, S. 269; 156, S. 257. — 17) Hermann, Ann. Ch. Pharm. 145, S. 235. — 18) Fabrikation des Ferrocyanikaliums: Knapp, Technol. 3. Aufl. 1, Abthl. 2, S. 547 bis 591; Bolley, Technol. 2, Gruppe 2; Wagner, Jahresber. 1869, S. 271; E. Meyer, Dt. chem. Ges. 1868, S. 148; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 929; R. Hofmann, Zeitschr. Chem. Pharm. 1859, S. 119; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 717; Nöllner, Ann. Ch. Pharm. 108, S. 8; 115, S. 238; A. W. Hofmann, Bericht chem. Industrie. 3, Abthl. 1, S. 280 bis 285; Wagner, Jahres-

Ferrocyanide.

Ferrocyanäthyl Cfy (C_2H_5)₄. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Ferrocyanwasserstoff mit Salzsäuregas erhält man Krystalle von der Zusammensetzung Cfy. (C_2H_5)₄ + 2 C_2H_5Cl + 6 H_2O , die beim längeren Stehen über Kalk das Wasser abgeben. Mit Ammoniak liefern sie Ferrocyanammonium-Chlorammonium Cfy. (NH_4)₄ + 2 NH_4Cl , mit Aether wasserhaltiges Ferrocyanäthyl Cfy. (C_2H_5)₄ + 6 H_2O , welches über Kalk allmählig vollständig wasserfrei wird⁵⁾.

Aluminiumsalz Cfy₃. 2 Al_2 + 17 H_2O . Entsteht als weisser Niederschlag beim Fällen eines Thonerdesalzes mit Ferrocyankalium. Aus Thonerdehydrat und wässrigem Ferrocyanwasserstoff soll auch eine lösliche Verbindung erhalten werden⁴⁾.

Ammonsalz Cfy. (NH_4)₄ + 3 H_2O , flüchtiges Blutlaugensalz. Man erhält dasselbe aus der freien Säure und Ammoniak, oder durch Zersetzen von Ferrocyanblei mit kohlenurem Ammon, oder von Berlinerblau mit Ammoniak und Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum oder durch Fällen mit Alkohol. Gelbe zuweilen grüne Krystalle, in trockenem Zustande luftbeständig. Die wässe-

ber. 1874, S. 442; Reimann, J. pr. Chem. 60, S. 262; Jahresber. d. Chem. 1853, S. 738; Habich, Dingl. pol. J. 140, S. 371; Brunquell, Dingl. pol. J. 140, S. 374, 452; 141, S. 47; Jahresber. d. Chem. 1856, S. 794; Karmrodt, Dingl. pol. J. 146, S. 294; Jahresber. d. Chem. 1857, S. 625. — ¹⁹⁾ Liebig, Ann. Ch. Pharm. 38, S. 20. — ²⁰⁾ Possoz u. Boissière, Compt. rend. 26, p. 203; Dingl. pol. J. 107, S. 444; 95, S. 293; 104, S. 446; Jahresber. d. Chem. 1847/48, S. 1056; Deiss, Dt. chem. Ges. 1873, S. 39; Wagner, Jahresber. 1873, S. 361. — ²¹⁾ Gélis u. Payen, Dingl. pol. J. 168, S. 219; Fleck, Ebend. 169, S. 209; Smith, Dt. chem. Ges. 1872, S. 996. — ²²⁾ Wagner, Jahresber. 1875, S. 503. — ²³⁾ Terreil, Compt. rend. 82, p. 455; Wagner, Jahresber. 1876, S. 513; Bull. soc. chim. [2] 125, p. 254. — ²⁴⁾ Schlagdenhauffen, J. pharm. [3] 44, p. 100. — ²⁵⁾ Weltzien, Ann. Ch. Pharm. 138, S. 129; Jahresber. d. Chem. 1866, S. 109. — ²⁶⁾ Braun, J. pr. Chem. 90, S. 356; Jahresber. d. Chem. 1863, S. 307. — ²⁷⁾ S. Ferricyan⁶⁾. — ²⁸⁾ Davy, Jahresber. d. Chem. 1861, S. 812; Bong, Bull. soc. chim. [2] 24, p. 264. — ²⁹⁾ S. Ferricyan²⁰⁾. — ³⁰⁾ Preuss, Ann. Ch. Pharm. 29, S. 323. — ³¹⁾ Blomstrand, J. pr. Chem. [2] 3, S. 207; Chemie der Jetztzeit, S. 329. — ³²⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 458; Ann. Ch. Pharm. 120, S. 254. — ³³⁾ Playfair, Jahresber. d. Chem. 1849, S. 293; Phil. Trans. 1849. 2, p. 477; Ann. Ch. Pharm. 74, S. 317. — ³⁴⁾ Laurent u. Gerhardt, Compt. rend. 1850, p. 147, 170, 262; Kyd, Ann. Ch. Pharm. 74, S. 340; Wild, Arch. Pharm. 81, S. 21; Hadow, Ann. Ch. Pharm. 141, S. 128; Weith, Ann. Ch. Pharm. 147, S. 312; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 308; Städeler, Ann. Ch. Pharm. 151, S. 1; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 326; Gentele, J. pr. Chem. 74, S. 199. — ³⁵⁾ Bunge, Zeitschr. Chem. 1866, S. 82, 88; Roussin, Jahresber. d. Chem. 1858, S. 196. — ³⁶⁾ Oppenheim, J. pr. Chem. 81, S. 305; Jahresber. d. Chem. 1860, S. 236; Filhol, N. Rep. Pharm. 24, S. 242. — ³⁷⁾ Wittstein, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 4, S. 515; Jahresber. d. Chem. 1855, S. 438. — ³⁸⁾ Grimm u. Ramdohr, Ann. Ch. Pharm. 98, S. 127; Jahresber. d. Chem. 1856, S. 438. — ³⁹⁾ Erlenmeyer, Dt. chem. Ges. 1876, S. 1840. — ⁴⁰⁾ Löw, Jahresber. d. Chem. 1868, S. 303. — ⁴¹⁾ E. de Haen, Ann. Ch. Pharm. 90, S. 160; Jahresber. 1854, S. 741; Slater, Dingl. pol. J. 138, S. 421; Erlenmeyer, Jahresber. d. Chem. 1859, S. 719; Böhlig, Ebend. 1861, S. 866; Meyer, Ebend. 1868, S. 148; Gintl, Ebend. 1867, S. 862; Rheinick, Ebend. 1871, S. 924; Dingl. pol. J. 202, S. 154; Fresenius, Quantit. Anal. 6. Aufl. I, S. 499. — ⁴²⁾ Playfair, Chem. Soc. Q. J. 9, p. 128; Jahresber. d. Chem. 1856, S. 439; Reindel, Jahresber. d. Chem. 1859, S. 276; J. pr. Chem. 76, S. 342; s. Ferricyan¹³⁾. — ⁴³⁾ Reindel, J. pr. Chem. 102, S. 38, 207, 256; s. Ferricyan⁴⁾ u. ⁶⁾. — ⁴⁴⁾ Williamson, Ann. Ch. Pharm. 57, S. 235. — ⁴⁵⁾ S. Ferricyan²²⁾. — ⁴⁶⁾ Strecker, Jahresber. d. Chem. 1869, S. 321; Rammelsberg, Pogg. Ann. 74, S. 65; Jahresber. d. Chem. 1847/48, S. 478. — ⁴⁷⁾ Graham, Phil. Trans. 1861, p. 183; Jahresber. d. Chem. 1861, S. 76. — ⁴⁸⁾ Schulz, J. pr. Chem. 68, S. 257; Jahresber. d. Chem. 1856, S. 436. — ⁴⁹⁾ Monthiers, Jahresber. d. Chem. 1847/48, S. 477; Bunsen, Pogg. Ann. 34, S. 134. — ⁵⁰⁾ Atterberg, Bull. soc. chim. [2] 24, p. 355; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 235; Dt. chem. Ges. 1876, S. 1475. — ⁵¹⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 36, S. 413; s. Ferricyan¹³⁾. — ⁵²⁾ S. Ferricyan²²⁾ ¹³⁾ ²⁸⁾. — ⁵³⁾ Martius, Dt. chem. Ges. 1866, S. 83. — ⁵⁴⁾ Gintl, J. pr. Chem. 104, S. 85; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 303; Curda, Bull. soc. chim. [2] 12, p. 351; Zeitschr. Chem. 1869, S. 369; s. Ferricyan²⁹⁾. — ⁵⁵⁾ S. Ferricyan¹⁶⁾. — ⁵⁶⁾ S. Ferricyan³⁰⁾. — ⁵⁷⁾ Liebig, Ann. Ch. Pharm. 87, S. 127; Jahresber. d. Chem. 1853, S. 405; Reimann u. Carius, Ann. Ch. Pharm. 113, S. 39. — ⁵⁸⁾ Löwenthal, J. pr. Chem. 77, S. 321.

rige Lösung entwickelt beim Kochen Cyanammonium unter Abscheidung von unreinem Eisencyanür. Dieselbe Zersetzung erleidet das trockne Salz beim Erhitzen.

Mit Chlorammonium und Bromammonium bildet es gut krystallisirende Doppelsalze $\text{Cfy} \cdot (\text{NH}_4)_4 + 2\text{ClNH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cfy} \cdot (\text{NH}_4)_4 + 2\text{BrNH}_4$; ersteres entsteht auch beim Kochen von Ferrocyankalium mit Salmiak.

Anilinsalz. Scheidet sich beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Ferrocyanwasserstoff mit Anilin in weissen Blättchen ab, welche in der Kälte ziemlich beständig sind, aber schon bei 50° sich rasch zersetzen. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leichter löslich. Es findet oder fand Anwendung in der Technik zur Herstellung von Anilinschwarz⁶⁾.

Antimonsalz. Antimontrichlorid giebt mit Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag von $\text{Cfy}_3 \cdot \text{Sb}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁾.

Bariumsalz $\text{Cfy} \cdot \text{Ba}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Gelbe monokline Kryställchen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Schon bei 40° gehen $5\frac{1}{2}$ Mol. Wasser fort, der Rest ist fest gebunden. Neben dem gelben Salz soll noch ein isomeres grünes existiren (?)⁸⁾.

Bleisalz $\text{Cfy} \cdot \text{Pb}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Weisser in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren ganz unlöslicher Niederschlag, löslich in heissem Chlorammonium und bernsteinsäurem Ammon. Verliert bei 100° das Wasser⁴⁾.

Calciumsalz $\text{Cfy} \cdot \text{Ca}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Triklone sehr leicht lösliche an der Luft verwirrende Krystalle, die bei 100° (oder schon bei 40° ?) $11\frac{1}{2}$ Mol. Wasser abgeben. Es entsteht durch Zersetzen von Berlinerblau mit Kalkmilch. War das Berlinerblau kalihaltig, so erhält man zugleich ein fast unlösliches Kali-Calciumsalz^{8) 9)}.

Chromsalze. Chromoxydsalze werden durch Blutlaugensalz nicht gefällt; durch Eindampfen des Gemisches mit Salmiak entsteht ein unlösliches grünes Ferrocyanchrom. Aus einer Lösung von überschüssigem Chromchlorid und Ferrocyankalium fällt Alkohol gelbes Kali-Chromsalz. Chromchlorür giebt mit Blutlaugensalz einen gelben Niederschlag⁴⁾.

Eisensalze^{13) 2) 4)}. Eisenoxydsalz, Eisenferrocyanid, Ferriferrocyanid, Berlinerblau. Alle blauen Farbstoffe, die man aus Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen mit Eisensalzen erhält, fasst man oft unter dem Namen Berlinerblau zusammen; Berlinerblau im engeren Sinne ist jedoch das Eisenoxydsalz des Ferrocyan, dem in reinem Zustande die Formel $\text{Cfy}_3 \cdot 2\text{Fe}_2$ zukommt.

Rein erhält man die Verbindung aus Ferrocyanwasserstoff; der aus Ferrocyankalium mit Eisenoxydlösung erhaltene Niederschlag ist, auch wenn Eisenoxydsalz im Ueberschuss zugesetzt wird, stets kalihaltig; durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser, namentlich mit heissem, lässt sich das Kali aber schliesslich als Ferrocyankalium vollständig ausziehen, und es bleibt das Berlinerblau nur mit etwas Eisenoxyd gemengt zurück, welches letztere durch Salzsäure entfernt wird. War bei der Fällung Blutlaugensalz im Ueberschuss, so entsteht das lösliche Berlinerblau (s. unter Kali-Eisensalz S. 241).

Berlinerblau entsteht auch durch Oxydation aus dem Eisenferrocyanür (siehe S. 235), aus Blausäure und Eisenoxydoxydul, aus Cyankalium und schwefelsäurem Eisenoxydoxydul, aber nicht aus letzterem und freier Blausäure, obwohl Berlinerblau durch verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Um aus Blausäure Berlinerblau herzustellen, versetzt man mit Eisenoxydoxydulzölösung, dann mit Kali im Ueberschuss, und darauf mit Salzsäure, um das beigemengte freie Eisenoxydhydrat aufzulösen, wobei Berlinerblau zurückbleibt.

Das Berlinerblau, sowohl das reine wie das kaliumhaltige, bildet einen tief blauen sehr voluminösen amorphen Niederschlag, der sich schwierig auswaschen lässt. Da er beim Trocknen fest auf dem Filter haftet, so löst man ihn noch feucht davon ab und trocknet in Porzellanschalen oder auf Thonplatten; er schrumpft dabei sehr zusammen. Vollständig trocken bildet er eine tief blaue, fast schwarze geruchlose und geschmacklose Masse mit kupferfarbenem Glanz, die noch viel Wasser enthält. Das Wasser ist wesentlicher Bestandtheil, es geht vollständig erst bei 250° unter gleichzeitiger partieller Zersetzung und Zerstörung der blauen Farbe fort; die Menge desselben ist je nach der Darstellung des Berlinerblaus und der Art des Trocknens sehr wechselnd.

An der Luft erhitzt, verglimmt das Berlinerblau zu Eisenoxyd und, wenn kalihaltig, zu cyansaurem Kali; bei Luftabschluss gegläht, entwickelt es Kohlen-säure, Blausäure, Kohlenoxyd, Ammonsalze und hinterlässt Kohle und Eisen.

Berlinerblau ist in Wasser und verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether etc. ganz unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Blausäureentwicklung zu einem farblosen Kleister gelöst, ebenso von concentrirter Salzsäure bei vorsichtiger Behandlung in der Wärme mit bernsteingelber Farbe⁴⁾, Wasser fällt

es wieder aus; beim stärkeren Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es zersetzt zu Eisenchlorid und Ferrocyanwasserstoff. Concentrirte Salpetersäure und Chlor zerstören es. Schwefelwasserstoff reducirt in Wasser suspendirtes frisch gefälltes Berlinerblau zu weissem Ferrosalz, ebenso wirken metallisches Eisen, Zink, Zinn, Kupferchlorür, unterschwefligsaures Natron und andere Reductionsmittel¹⁰⁾. Auch durch Sonnenlicht wird es langsam entfärbt^{11) 12)}. Kali- und Natronlauge zersetzen es leicht zu Ferrocyanalkalimetall und Eisenoxyd; langsamer kohlensaure Alkalien und Ammoniak; partiell wird es sogar von kohlensaurem Kalk angegriffen. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd wird alles Eisen als Oxyd und Oxydul abgeschieden.

Berlinerblau löst sich, namentlich wenn frisch gefällt, oder wenn vorher mit starken Säuren digerirt, in wässriger Oxalsäure zu einer schön blauen Flüssigkeit, sowie in neutralem weinsauren Ammon mit violetter Farbe. Man benutzt diese Lösungen als Dinte.

Berlinerblau gehört zu den Colloidsubstanzen.

Ammoniakalisches Berlinerblau, eine Verbindung von Berlinerblau mit Ammoniak $Cf_3 \cdot 2Fe_2 + 6NH_3 + 9H_2O$, entsteht direct aus beiden Bestandtheilen oder durch Oxydation des aus Ferrocyanalkalium und einer ammoniakalischen Eisenchlorürlösung erhaltenen weissen Niederschlages an der Luft. Letzterer ist eine blauviolette in weinsaurem Ammon unlösliche Verbindung.

Basisches Berlinerblau bildet sich bei Oxydation des frisch gefällten weissen Eisenferrocyanürs an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff; der blaue Körper ist vielleicht eine Verbindung von Berlinerblau mit Eisenoxyd: $Cf_3 \cdot 2Fe_2 \cdot Fe_2O_3$; er löst sich in reinem Wasser; durch Salzlösung wird er gefällt, nicht durch Alkohol; verdünnte Säuren entziehen Eisenoxyd und hinterlassen Berlinerblau; mit wässrigem Alkali erhitzt, bildet sich Ferrocyanalkalium und Eisenoxydhydrat.

Käufliches Berlinerblau, Pariser Blau, Hamburger-, Erlangerblau etc.^{13) 14)}. Die im Handel unter diesen Namen vorkommenden Farben sind fast immer Gemenge verschiedener Eisenferrocyanide; häufig enthalten sie auch noch andere Beimengungen, wie Thonerde, Kreide, Zinkoxyd, Gyps, Schwerspath, Stärke etc., welche theils zur Erzielung einer helleren Farbennuance, theils zum Zweck der Fälschung zugesetzt werden. Die reineren Sorten gehen meist unter dem Namen Pariserblau, sehr stark mit Thonerde versetzte heissen Mineralblau.

Selten wendet man in den Fabriken zur Fällung des gelben Blutlaugensalzes reines Eisenoxydsalz an, in der Regel nimmt man mehr oder weniger Oxyd enthaltendes Eisenvitriol und oxydirt den bläulichweissen Niederschlag mit Chlor oder Salpetersäure. Früher wurde statt des Blutlaugensalzes auch wohl die rohe Blutlauge angewandt. Neuerdings fällt man reines gelbes Blutlaugensalz mit oxydfreiem Eisenvitriol in heisser Lösung, wäscht rasch aus, um zunächst ein möglichst weisses Ferrokalinferrocyanür zu erzielen; dies wird dann durch Chlor oder Salpetersäure, oder auch durch Eisenchlorid, Manganchlorid etc. oxydirt, bis eine rein blaue Färbung eingetreten ist. Eine vorzeitige Bläuung des Niederschlages ist nicht zuträglich; sehr schädlich wirkt ein Kupfergehalt des Eisenvitriols, weil dadurch rothbraunes Ferrocyankupfer mit ausgefällt würde.

Dass Berlinerblau auch aus den Cyanverbindungen des Leuchtgases gewonnen wird, ist beim Ferrocyanalkalium erwähnt.

Als Hauptbestandtheil aller aus dem gelben Blutlaugensalz gewonnenen Farben wurde bisher allgemein gewöhnliches Berlinerblau $Cf_3 \cdot 2Fe_2 = Cy_{18}Fe_7$ (abgesehen vom Kaligehalt) betrachtet. Neuerdings neigen viele Chemiker zu der Annahme, der Hauptbestandtheil sei die Verbindung $Cy_{12}Fe_5$ und es sei identisch mit Turnbull's Blau (S. 227), welches durch die gleichzeitige Einwirkung von Eisenoxyd- und -oxydulsalz auf gelbes Blutlaugensalz, wie sie ja in der Technik fast immer stattfindet, entstehe. Nach Schorlemmer bildet sich zunächst lösliches

Blau $Cf_2Fe_2K_2$ (s. Eisen-Kalisalz) und aus diesem dann $Cf_2Fe_2Fe = Cy_{12}Fe_5$. Das aus rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydullösung erhaltene Turnbull's Blau sei mit jenem identisch; Schorlemmer hält also Berlinerblau, Turnbull's Blau und lösliches Blau sämmtlich für Ferrocyanverbindungen. Reindel nimmt gleichfalls als Hauptbestandtheil des käuflichen Blaus die Verbindung $Cy_{12}Fe_5$ an, betrachtet sie aber als ein Ferricyanür $Cf_2 \cdot 3Fe$, ebenso auch das lösliche Blau als $Cf_2 \cdot 2FeK_2$; er hält eine Oxydation des Ferrocyanalkaliums durch Eisenoxydullösung zu Ferricyanalkalium für wahrscheinlich. Skraup endlich hält beide Verbindungen Cf_2Fe_2Fe und $Cf_2 \cdot 3Fe$ für identisch, weil die beiden aus Ferrocyanalkalium und Eisenoxydullösung und aus Ferricyanalkalium und Eisenoxydullösung dargestellten löslichen Blau identisch seien. Es sei demnach gleichgültig, ob

man annimmt, dass, wenn Ferrocyankalium, Eisenvitriol und Sauerstoff auf einander einwirken, der Sauerstoff das Eisen des Ferrocycans oder des Eisenvitriols oxydirt, in beiden Fällen entstehe ein und dieselbe Verbindung $Cy_{12}Fe_5$. Diese lässt sich übrigens unmittelbar bei Gegenwart von mehr Sauerstoff in das gewöhnliche Berlinerblau $Cy_{18}Fe_7$ überführen: $6 Cy_{12}Fe_5 + 3 O = 4 Cy_{18}Fe_7 + Fe_2 O_3$, es hängt also von der Menge des Oxydationsmittels ab, ob die eine oder andere Verbindung vorwiegend im käuflichen Berlinerblau enthalten ist. Das darin stets enthaltene Kali ist möglicherweise zum Theil als lösliches Blau vorhanden.

Das Berlinerblau findet Anwendung als Malerfarbe, namentlich in der Wasser-malerei und als Leimfarbe, seltener als Oelfarbe; ferner im Zeug- und Tapeten-druck; in der Färberei für Wolle, Baumwolle und Seide. Es wird hierbei der Farbstoff in der Regel auf der Faser selbst erzeugt¹⁵⁾.

In neuester Zeit ist Berlinerblau vom Ultramarin und den Anilinfarbstoffen zum Theil verdrängt worden.

Eisenoxydulsalz, Eisenferrocyanür. Bildet sich beim Fällen von Ferro-cyanwasserstoff mit Eisenoxydullösung, sowie durch Behandeln von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoff, durch Erhitzen von Cyaneisenammonium, besonders rein beim Kochen von Ferrocyanwasserstoff mit Wasser bei Luftabschluss. Diese weisse Verbindung hat die Zusammensetzung des Eisencyanürs Cy_2Fe , ist aber wahrscheinlich das Ferrosalz des Ferrocycans $Cy_2 . 2 Fe$. An der Luft und beim Erhitzen über 100^0 färbt sie sich rasch blau.

Ferrocyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, der stets kaliumhaltig ist. Unter Umständen hat er die Zusammensetzung $Cy_4 K_2 Fe$ und ist dann identisch mit der grünlichweissen Ausscheidung, die man bei der Blausäurebereitung durch Kochen von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefel-säure erhält⁴⁾ 16).

Alle diese Verbindungen werden durch den Sauerstoff der Luft und andere Oxydationsmittel rasch gebläut; es entsteht Berlinerblau neben Blutlaugensalz. Durch Kalilauge werden sie in Ferrocyankalium und Eisenoxydul umgewandelt.

Eisen-Ammoniumsalz, lösliches Ammoniakblau $Cy_2 . Fe_2 (NH_4)_2 + 3 H_2 O$. Die dem löslichen Kaliblau entsprechende Ammonverbindung entsteht aus Eisenchlorid und überschüssigem Ferrocyanammon; ist noch leichter löslich als das Kali-Eisensalz, und wird durch Alkohol nicht gefällt. Sie ist ziemlich beständig, und lässt sich ohne Zersetzung trocken⁴⁾.

Cadmiumsalz. Blutlaugensalz giebt mit schwefelsaurem Cadmium einen gelblichen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, der aus $Cy_4 Cd_5 K_6 + 11 H_2 O$ oder aus $Cy_4 Cd K_2 + H_2 O$ besteht⁴⁾ 17).

Kalisalz, Kaliumeisencyanür, Einfach-Eisencyanalkalium, gelbes Blutlaugensalz $Cy_4 K_4 + 3 H_2 O$. Grosse gelbe Tafeln. Wird fabrikmässig dar-gestellt und findet hauptsächlich Anwendung zur Hervorbringung blauer Farben.

Dippel in Berlin erhielt um 1700 durch Erhitzen von Blut mit Kali einen Körper, der mit Eisen eine blaue Verbindung das „Berlinerblau“ lieferte. In reinem Zustande gewann Macquer um 1750 das Blutlaugensalz durch Behandeln von Berlinerblau mit Aetzkali. Er glaubte in dem färbenden Stoffe des Berliner-blaus reines Phlogiston in den Händen und dies vom Eisen auf das Kali über-tragen zu haben. Dass im Blutlaugensalz Eisen ein wesentlicher Bestandtheil sei, zeigten Berthollet und Beaumé. Seit etwa 60 Jahren wird dieses Salz fabrikmässig dargestellt.

Das gelbe Blutlaugensalz bildet sich, wenn Eisenoxydullösung mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt wird; das zuerst gefällte unreine Eisencyanür löst sich in Cyankalium wieder auf. Ebenso löst Kalilauge Eisencyanür unter Abscheidung von Eisenoxydulhydrat zu Blutlaugensalz.

Eisenoxydulhydrat, kohlen-saures Eisenoxydul, Eisensulfür, Kaliumeisensulfuret und sogar fein vertheiltes metallisches Eisen bilden mit Cyankaliumlösung erwärmt gelbes Blutlaugensalz. Mit Eisenoxydul entsteht daneben Aetzkali; mit Eisensulfür Schwefelkalium; metallisches Eisen absorbt dabei Sauerstoff aus der Luft oder entwickelt bei Luftabschluss Wasserstoff aus dem Wasser. Ferrocyanwasserstoff bildet mit reinem oder kohlen-saurem Kali direct Blutlaugensalz. Berlinerblau und andere unlösliche Ferrocyanüre geben, mit Kalilauge behandelt, Ferrocyan-kalium. Rhodankalium wird durch Glühen mit metallischem Eisen zerlegt, es entsteht Cyankalium neben Schwefeleisen und Kaliumeisensulfureten; durch Be-handeln der Schmelze mit Wasser gewinnt man Blutlaugensalz. Bei der Leicht-gasfabrikation geht ein Theil des Stickstoffs der Steinkohlen in Cyanverbindungen über; durch die Reinigungsmittel Kalkhydrat oder Eisenoxyd werden diese zurück-gehalten und nachher in Blutlaugensalz übergeführt. Bei der Darstellung von kohlen-saurem Kali aus schwefelsaurem Kali nach Leblanc entsteht als Neben-

product immer etwas Ferrocyanalkalium, aber je nach dem Stickstoffgehalt der Steinkohlen in sehr wechselnden Mengen.

Darstellung im Grossen. Die fabrikmässige Darstellung des Blutlaugensalzes geschieht fast ausschliesslich nach der seit seiner Entdeckung üblichen Methode durch Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Stoffen oder der daraus erhaltenen Thierkohle mit kohlen-saurem Kali bei Abschluss der Luft und unter Zusatz von Eisen und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Obgleich dies noch immer eine sehr unvollkommene und sehr empirisch gehandhabte Methode ist, liefert sie doch fast alles Ferrocyanalkalium des Handels. Alle stickstoffhaltigen organischen Stoffe sind an und für sich zur Blutlaugensalzfabrikation brauchbar, aber nur die nicht zu aschereichen billigsten, die sonst nicht weiter verwendbaren Abfallstoffe kommen wirklich in Betracht. Dahin gehören Hornabfälle, Lumpen, Haare, Klauen, Abfälle von Leder, Schlappen, Schlichtspähne, Flechten u. dgl. Neuerdings ist auch der sehr stickstoffreiche Wollschweiss, der etwa den dritten Theil des Gewichtes der rohen Schafwolle ausmachen soll, dazu vorgeschlagen.

Das angewendete kohlen-saure Kali ist meist eine mehr oder weniger verunreinigte, namentlich schwefelsaure Kali, Chlorkalium und Natronsalze enthaltende Potasche; es ist nicht üblich, sie vorher zu reinigen. Das Eisen findet Anwendung in metallischem Zustande als Dreh- und Bohrspähne oder als Hammerschlag.

Die Vorschriften über die anzuwendenden Mengenverhältnisse lauten sehr verschieden; nach einer Angabe nimmt man auf 100 Thle. Potasche 120 bis 140 Thle. Thierstoffe und 10 Thle. Eisen; andere schreiben mehr Thierstoffe vor.

Das Zusammenschmelzen dieser Stoffe geschieht bei möglichstem Luftabschluss in eisernen Retorten, den „Birnen“ oder „Muffeln“, oder auch in aufrecht stehenden Kesseln, welche von der Flamme von unten umspült werden. Da sie auf diese Weise aber rasch durchbrennen, sind sie neuerdings meist durch Flammöfen ersetzt, deren Sohle eine eiserne Schale bildet. Letztere gestatten ausserdem eine grössere Beschickung.

Es wird nun zunächst die Potasche eingeschmolzen und die Hitze bis nahe zur Weissgluth gesteigert, dann werden die scharf getrockneten oder vorher verkohlten Thierstoffe eingetragen. Das Eisen setzt man entweder gleich anfangs der Potasche zu oder trägt es mit den Thierstoffen ein. Wesentliches Erforderniss ist, dass die Temperatur nicht zu sehr herabgeht; sie muss nahe an dem Punkt bleiben, wo Kalium reducirt wird; ausserdem darf die Masse nicht aus dem Fluss kommen. Um die Masse in Fluss zu erhalten, wendet man einen sehr grossen Ueberschuss von Potasche an; der nicht in Reaction tretende Theil wird wiedergewonnen. Der Erhaltung der hohen Temperatur wirkt namentlich bei Verarbeitung von rohen Thierstoffen die massenhafte Entwicklung von Gasen entgegen, durch welche rasch eine grosse Wärmemenge fortgeführt wird. Deshalb ist ein vorhergehendes Verkohlen der Thierstoffe, obgleich dadurch ein grosser Theil des Stickstoffs verloren geht, in der Regel doch von Vortheil. Die Thierstoffe werden anfangs langsam schaufelweise eingetragen, wobei jedesmal eine sehr heftige oft explosionsartige Reaction stattfindet; später ist die Einwirkung gemässiger. Gehöriges Durchkrücken der Masse, überhaupt Fleiss und Umsicht des Schmelzers ist von merklichem Einfluss auf die Ausbeute. Ein Schmelzprocess dauert gewöhnlich 4 bis 6 Stunden.

Die fertige Schmelze, welche an wasserlöslichen Verbindungen wesentlich Cyanalkalium, sodann überschüssige Potasche und deren Verunreinigungen, ferner Schwefelcyanalkalium und vielleicht cyansaures Kali, an unlöslichen Kohle, Eisen, Schwefelverbindungen desselben, Silicate und Phosphate enthält, wird ausgeschöpft und nach dem Erkalten zerkleinert mit heissem nicht ganz zum Sieden erhitztem Wasser längere Zeit digerirt. Hierbei geht das Cyanalkalium durch Einwirkung auf das Schwefeleisen und die anderen Eisenverbindungen in Ferrocyanalkalium über und geht mit den übrigen löslichen Stoffen in Lösung. Die Lauge, „Blutlauge“ genannt, die von einem Eisenkaliumsulfuret (K_2FeS_2 ?) meist grün bis schwarzgrün gefärbt ist, liefert beim Eindampfen und Krystallisiren zunächst das „Rohsalz“ und weiter das „Schmiersalz“ in unansehnlichen schmutzigen Kryställchen; aus dem Rohsalz gewinnt man durch einmaliges Umkrystallisiren und langsames Erkaltenlassen der heissen Lösung das „Reinsalz“ des Handels in traubenförmigen gelben Krystallaggregaten, die man durch Einhängen in frische Laugen möglichst gross herstellt. Zuweilen sind die Krystalle von dem Gerbstoff der hölzernen Gefässe oder aus anderen Ursachen grün gefärbt; man beseitigt dies leicht durch Zusatz von kleinen Mengen arseniger Säure oder von rothem Blutlaugensalz zu der Lauge.

In den Mutterlauge bleibt die ganze Masse der unveränderten Potasche ge-

löst; Blutlaugensalz ist nur sehr wenig darin, da es in Potaschelösung nahezu unlöslich ist. Man verdampft zur Trockne und verwendet den Rückstand, das „Blaukali“, meist unmittelbar zu neuen Schmelzen. Der in Wasser nicht lösliche Rückstand, die „Schwärze“, enthält neben den oben erwähnten Verbindungen eine nicht unbedeutende Menge Kalium in unlöslicher Form als Silicat und Kaliumeisensulfuret.

Die Erklärung des chemischen Processes der Blutlaugensalzfabrikation, dass in der Schmelze nämlich Ferrocyankalium noch nicht enthalten ist, sondern nur Cyankalium, und dass dies erst beim Behandeln mit Wasser mit den Eisenverbindungen Ferrocyankalium bildet, ist das Verdienst Liebig's¹⁹). Ferrocyankalium kann schon deshalb nicht in der Schmelze enthalten sein, weil es sich beim Glühen in Cyankalium und Kohleisen zersetzt. R. Hofmann hat später Liebig's Erklärung bestätigt; derselbe fand, dass sich aus der Schmelze mit Alkohol nur Cyankalium ausziehen lässt, und dass der mit Alkohol ausgewaschene Rückstand mit Wasser kein Blutlaugensalz liefert. Durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit dem Rückstande und Digeriren mit Wasser entsteht sofort Blutlaugensalz. Zuweilen scheidet sich auch beim vorsichtigen Erkaltenlassen der Schmelze reines Cyankalium ab. Der Bildung des Cyankaliums aus Potasche und den Thiersubstanzen geht vielleicht eine Reduction des Kalisalzes zu Kalium voraus (vergl. den Art. Kaliumcyanid).

Von dem in den Thiersubstanzen enthaltenen Stickstoff geht nur ein kleiner Theil, höchstens $\frac{1}{5}$, in Cyankalium über; der grösste Theil geht vorher beim Verkohlen der Thierstoffe, oder, wenn sie nur getrocknet waren, beim Eintragen in die glühende Schmelze mit den Gasen fort und ist für die Fabrikation verloren. Auch der Stickstoff von Ammonsalzen, die man, um die Ausbeute zu vermehren, der Schmelze zugesetzt hat, wird wegen ihrer raschen Verdampfung und der damit verbundenen Temperaturerniedrigung nur zum kleinen Theil zur Bildung von Cyankalium verwandt. Zusatz von Ammonsalzen ist deshalb nicht üblich.

Die Verluste an Kali sind nicht so erheblich, da die Hauptmenge der nicht in Reaction getretenen Potasche im Blaukali wieder gewonnen wird; als wirklicher Verlust ist nur derjenige Antheil zu betrachten, der in unlöslicher Form in die Schwärze übergeht und was sonst im Fabrikbetrieb durch Verflüchtigung, Verstäuben, Durchschwitzen etc. verloren wird. Schädlich ist z. B. die Gegenwart von Kieselsäure, welche die Bildung unlöslicher Silicate veranlasst; es werden deshalb die Thierstoffe vorher sorgfältig von Sand und Schmutz gereinigt. Die unlöslichen Kaliverbindungen der Schwärze, die ausserdem noch Phosphate enthält, werden in aufgeschlossener Form als Dünger verwendet.

Das Eisen wird schon der Schmelze und nicht erst den Laugen zugesetzt, hauptsächlich um die eisernen Schmelzgefässe zu schonen. Das aus dem schwefelsauren Kali der Potasche gebildete Schwefelkalium wird von Eisen in der Glühhitze rasch zersetzt unter Bildung von Schwefeleisen und Kaliumeisensulfureten, so dass ohne Zusatz von Eisen die Gefässe rasch durchfressen sein würden.

Ein wesentlicher Uebelstand ist die Bildung von Rhodankalium in der Schmelze. Da dieses lästige Nebenproduct bei Anwendung von ganz reiner schwefelfreier Potasche in derselben Menge wie mit schwefelhaltiger entsteht, so ist ohne Zweifel der Schwefelgehalt der Thierstoffe, welche oft bis 3 Proc. davon enthalten, als die wahre Quelle des Rhodankaliums zu betrachten. Der Cyangehalt desselben geht vollständig verloren; es ist bis jetzt noch nicht gelungen, mit Vortheil Cyankalium daraus darzustellen. Es gelingt dies zwar bei Versuchen im Kleinen mit Eisen; im Grossen aber durchaus nicht befriedigend, hauptsächlich weil in dem angewandten Eisen stets Sauerstoff enthalten ist, der einen grossen Theil des Cyans zerstört. Auch Zusatz von Kreide zu der Schmelze scheint die Bildung des Rhodankaliums nicht wesentlich zu verhindern.

Das fertige Cyankalium wird während des Schmelzprocesses durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Feuergase nur wenig angegriffen, es wird durch die aus den Thierstoffen fortgehenden Gase geschützt. Dagegen findet merklicher Verlust statt, wenn nach Beendigung des Processes das Schmelzen noch längere Zeit fortgesetzt wird. Zerstörend auf Cyankalium wirken schwefelsaure Salze, so dass Cyanbildung überhaupt erst dann eintritt, wenn erstere zu Schwefelmetall reducirt sind. Chlorkalium und Chlornatrium wirken nicht schädlich, sie machen den Process mit, ohne Veränderung zu erleiden.

Ob in der Schmelze cyansaures Kali enthalten ist, kann nicht mit Bestimmtheit behauptet werden; direct nachgewiesen ist es nicht.

Beim Auslaugen ist es vorzugsweise das Schwefeleisen, welches die Ueberführung des Cyankaliums in Blutlaugensalz bewirkt; metallisches Eisen und Schwefeleisenkalium wirken langsamer. Der Hauptsache nach geschieht diese

Umsetzung ziemlich rasch, der letzte Rest des Cyankaliums jedoch wird vollständig nur bei genügender Verdünnung der Lauge und am besten durch Zusatz von gefälltem kohlensauren Eisenoxydul oder von Eisenoxydulhydrat in Blutlaugensalz umgewandelt. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaassregeln kann man Verluste bis zu 7 Proc. haben. Der Zusatz von Sauerstoffverbindungen des Eisens hat ausserdem noch den Vortheil, dass sie, wenn in genügender Menge vorhanden, die Lauge entschwefeln, wodurch man eine schönere Krystallisation des Blutlaugensalzes erzielt und auch ein reineres Blaukali gewinnt.

Die Laugen entwickeln beim Eindampfen stets Ammoniak, herrührend von cyansaurem Kali oder von freiem Cyankalium, welches dann durch gleichfalls vorhandenes Aetzkali zerlegt wird. Alle Cyanverbindungen, welche in die Laugen übergegangen sind, namentlich alles Rhodankalium, werden durch das Eindampfen und die Herstellung des Blaukali vollständig zerstört.

Es ist vielfach aber ohne günstigen Erfolg versucht, die Blutlaugensalzfabrikation zu verbessern, durch bessere Ausnutzung des Stickstoffs der Thiersubstanzen, oder durch Gewinnung des Cyankaliums aus Kali mit dem Stickstoff der Luft²⁰⁾; die Anwendung von Soda statt Potasche giebt noch geringere Ausbeute. Auch der Versuch, Rhodankalium in Ferrocyanalkalium²¹⁾ überzuführen, hat sich in der Praxis nicht als vortheilhaft erwiesen. Das nach Laming zum Reinigen von Steinkohlenleuchtgas verwendete Eisenoxyd enthält etwas Berlinerblau, welches durch Ausziehen mit Kalk als Ferrocyanalcium erhalten wird, woraus durch Zersetzung mit Potasche Blutlaugensalz dargestellt wird.

Neuerdings hat man angefangen, das Ferrocyanalkalium, welches sich bei der Potaschefabrikation nach Leblanc in kleiner Menge bildet, abzuscheiden. In gleicher Weise das in der Rohsoda enthaltene Ferrocyanatrium zu verwerthen, ist wegen der geringen Ausbeute nicht lohnend²²⁾.

Die Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes ist in letzter Zeit erheblich beschränkt, da andere blaue Farbstoffe, Anilinfarben und Ultramarin, das Berlinerblau vielfach verdrängt haben.

Das Ferrocyanalkalium krystallisirt in grossen citrongelben bis orangefarbenen kurzen Säulen oder Tafeln vom specif. Gewicht 1,86, die nur selten ganz durchsichtig, meistens mehr oder weniger trübe sind. Sie wurden bisher allgemein für quadratisch gehalten; nach Wyruboff jedoch bestehen sie aus dünnen Lamellen des monoklinen Systems, welche in der Weise übereinander gelagert sind, dass ihre optischen Axen sich rechtwinkelig kreuzen. Gut ausgebildete optisch zweiaxige Krystalle erhält man aus einer Lösung von neutralem chromsauren Kali von bestimmtem Gehalt⁸⁾. Das krystallisirte Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche es bei 100° vollständig abgiebt; es zerfällt dabei zu einem weissen Pulver. Die Krystalle lösen sich in 2 Thln. kochendem und 4 Thln. kaltem Wasser zu einer blassgelben bis grünlichen Flüssigkeit. In Alkohol, auch in verdünntem, ist das Salz unlöslich⁴⁾. Das im Handel vorkommende Blutlaugensalz ist in der Regel rein; nur selten enthält es kohlensaures oder schwefelsaures Kali beigemengt.

Das entwässerte Salz schmilzt vor der Glühhitze und entwickelt bei Luftabschluss Stickgas (bei Gegenwart von Feuchtigkeit auch Blausäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak) und hinterlässt Cyankalium und ein Gemenge von Eisen und Kohle²³⁾. Setzt man Kali oder kohlensaures Kali hinzu, so entwickelt sich kein Stickstoff, alles Cyan bleibt mit dem Kali verbunden zurück, zum Theil jedoch als cyansaures Kali (Liebig's Cyankalium). Letzteres bildet sich auch beim Schmelzen von Cyankalium unter Luftzutritt, namentlich aber bei Gegenwart von reducirbaren Metalloxyden, wie Mennige, Braunstein, Eisenoxyd etc.

Im directen Sonnenlicht soll sich das feste und gelöste Blutlaugensalz partiell zersetzen; Blausäure soll frei werden, Eisenoxyd und Berlinerblau sich abscheiden und die Flüssigkeit soll alkalisch werden. Auch beim längeren Kochen mit Wasser findet eine geringe Zersetzung statt.

Der galvanische Strom, durch eine wässrige Lösung des Salzes geleitet, scheidet am + Pol rothes Blutlaugensalz, am — Pol Wasserstoff und freies Kali aus²⁴⁾.

Oxydationsmittel wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd²⁵⁾, übermangansaures Kali, Braunstein (mit und ohne Schwefelsäure), Bleisuperoxyd, Bleioxyd und Kali, Chromsäure²⁶⁾, neutrale und saure chromsaure Salze, Chlorsäure, Chlorkalk, Jodsäure, Eisenoxydhydrat und Eisenoxydsalze²⁷⁾ oxydiren das gelöste Ferrocyanalkalium zu Ferricyanalkalium²⁸⁾. Besonders leicht bewirken diese Umsetzung Chlor und Brom unter gleichzeitiger Bildung von Chlor- und Bromkalium (s. Ferricyanalkalium S. 228). Bei anhaltender Einwirkung von Chlor, namentlich beim Erwärmen, entsteht Berlinergrün, ein in Wasser unlösliches Eisencyanürcyanid von der Formel $Cy_8Fe_3 + 4H_2O$, dem Eisenoxydoxydul entsprechend. Dasselbe färbt sich an der Luft all-

mällig blau; durch Kali wird es in Eisenoxyd und ein Gemenge von Ferro- und Ferricyankalium verwandelt.

Jod bewirkt nur eine partielle Oxydation des Ferrocyanalkiums zu Ferricyankalium; je nach der Concentration und Temperatur der Lösung wird mehr oder weniger Jod aufgenommen²⁹⁾. Unter Umständen bildet sich die krystallisirende Verbindung $\text{CfyK}_6 + 2\text{KJ}^{30)}$ und vielleicht auch $\text{CfyK}_4\text{J}_2^{31)}$.

Durch nicht zu starkes Erhitzen mit Schwefel wird trocknes Ferrocyanalkium in Rhodankalium und Eisenrhodanür übergeführt; bei höherer Temperatur findet weitere Zersetzung statt.

Starke Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Entwicklung von Cyan, Stickstoff etc.; dabei treten zuweilen Oxalsäure und Oxamid³²⁾ auf; durch mässig concentrirte Säure entsteht Nitroprussidkalium = Nitroferrocyanidkalium = Nitrosoferrocyanidkalium.

Die Beobachtung L. Gmelin's, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz eine Flüssigkeit entsteht, welche lösliche Schwefelmetalle prächtig roth färbt, führte Playfair³³⁾ zur Entdeckung der Nitroprusside. Diese interessanten Verbindungen gehören wahrscheinlich zu der Klasse der Nitrosoverbindungen; Sicheres ist jedoch über ihre Constitution noch nicht bekannt, ja über ihre empirische Zusammensetzung wird noch gestritten. Höchst wahrscheinlich hat die Wasserstoffverbindung die Formel $\text{Fe}_2\text{Cy}_{10}(\text{NO})_2\text{H}_4$ oder $\text{FeCy}_5(\text{NO})\text{H}_2$; man könnte sie nach Städeler betrachten als ein Nitrosoderivat einer bis jetzt noch nicht dargestellten Superferricyanwasserstoffsäure FeCy_6H_2 (vgl. Ferricyankalium S. 228). Die Formel Weith's $(\text{FeCy}_6)_5(\text{NO})_5\text{FeH}_{12}$ wird von Städeler verworfen, da nach derselben ein Theil des Eisens als Oxyd Eisen angenommen wird, was nach der Darstellung und dem chemischen Verhalten der Nitroprusside sehr zu bezweifeln ist³⁴⁾.

Die Nitroprussidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz, ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure und Eisenchlorid auf ein Gemenge von Blutlaugensalz und salpetrigsaurem Kali; aus den Eisennitrosulfureten Rousin's³⁵⁾ durch Cyanalkium oder Cyanquecksilber, sowie durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf den Niederschlag (von FeCy_2), welchen Cyanalkium mit Eisenoxydulsalzen giebt.

Zur Darstellung des gut krystallisirenden Nitroprussidnatriums digerirt man 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit 2 Thln. concentrirter Salpetersäure und dem gleichen Volum Wasser bei gelinder Wärme, bis ein Tropfen der braunen Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalzen keine Blaufällung mehr giebt, d. h. bis alles Ferricyankalium, welches zuerst entsteht, verschwunden ist. Dabei entwickelt sich Stickoxyd, Cyan, Blausäure, Kohlensäure und Stickstoff. Nach dem Erkalten giesst man vom ausgeschiedenen Salpeter ab, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und dampft ein. Die sich ausscheidenden rothen Krystalle von Nitroprussidnatrium sind von etwa beigemengten Salpeterkrystallen leicht zu trennen. Aus den Mutterlaugen lässt sich durch Mischen mit Alkohol und Eindampfen des Filtrats noch mehr Nitroprussidnatrium gewinnen. Oder man versetzt eine verdünnte Lösung von Ferrocyanalkium und von salpetrigsaurem Kali mit Schwefelsäure und Eisenchlorid (das anfangs gefällte Berlinerblau löst sich wieder), neutralisirt nach längerer Zeit, wenn keine Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen mehr nachzuweisen sind, mit kohlensaurem Natron und fällt mit Kupfervitriol. Den Niederschlag von Nitroprussidkupfer zersetzt man mit einer nicht ganz genügenden Menge von Natronlauge oder kohlensaurem Natron und verdampft das Filtrat zur Krystallisation³⁵⁾.

Die Nitroprussidverbindungen sind noch sehr wenig untersucht. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind mit rother Farbe in Wasser löslich; auch durch Alkohol werden sie aus ihrer wässerigen Lösung nicht gefällt. Die Nitroprusside der schweren Metalle sind meist unlöslich.

Die gelösten Nitroprusside geben mit löslichen Schwefelmetallen (nicht mit freiem Schwefelwasserstoff) auch bei Gegenwart von freien Alkalien oder anderen Alkalisalzen und selbst bei sehr grosser Verdünnung eine intensiv purpurrothe Lösung, eine Reaction, die zu den empfindlichsten der analytischen Chemie gehört. Die rothe Farbe ist sehr unbeständig, sie geht rasch in Blau über und wird dann misfarbig. Man hat die färbende Substanz in fester Form abgeschieden, aber nicht rein erhalten können³⁶⁾.

Die wässerigen Lösungen der Nitroprusside sind nicht beständig, sie zersetzen sich schon im Dunkeln allmählig, rasch im Licht und in der Siedhitze unter Abscheidung eines blauen Niederschlages. Der elektrische Strom scheidet unter Gas-

entwicklung Berlinerblau ab. Alkalien wirken rasch zersetzend, Eisenoxydhydrat fällt nieder und in Lösung befinden sich Ferrocyanalkalimetall und salpetrigsaures Salz; Stickstoff entweicht. Natriumamalgam entwickelt Ammoniak. Gegen Oxydationsmittel, Chlor, Brom und übermangansaures Kali in saurer Lösung sind sie ziemlich beständig; durch Schwefelsäure findet vollständige Zersetzung statt. In alkalischer Lösung ist Nitroprussidnatrium ein kräftiges Oxydationsmittel.

Ammoniumsals $\text{Fe}_2\text{Cy}_{10}(\text{NO})_2(\text{NH}_4)_4$. Durch Zersetzen des Eisensalzes mit Ammoniak erhält man das Salz als leicht zersetzliche, schwierig krystallisirende Masse.

Bariumsals $\text{Fe}_2\text{Cy}_{10}(\text{NO})_2\text{Ba}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Eindampfen im Vacuum dunkelrothe quadratische Krystalle, die bei 100° 15 Proc. Wasser verlieren. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen einen braunen barythaltigen Niederschlag ab.

Calciumsals. Dunkelrothe glänzende monokline Krystalle. In Wasser leicht löslich und sehr zersetzlich.

Eisensals. In Wasser unlöslicher Niederschlag, aus dem Natronsals und Eisenvitriol erhalten.

Kaliumsals $\text{Fe}_2\text{Cy}_{10}(\text{NO})_2\text{K}_4$. Kann direct aus der Flüssigkeit, welche man durch Behandeln von Ferrocyanalkalium mit Salpetersäure erhält, gewonnen werden; man neutralisirt mit kohlensaurem Kali und lässt krystallisiren. Besser gewinnt man es durch Zersetzen von Ferrocyanokupfer mit Kalilauge. Monokline in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, die bei 100° 12 Proc. Wasser verlieren.

Durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Kalilauge und Alkohol entsteht ein gelber Niederschlag, bestehend aus einem basischen Salz.

Kupfersals. Grünlicher in Wasser ziemlich unlöslicher Niederschlag, am Licht veränderlich.

Natriumsals $\text{Fe}_2\text{Cy}_{10}(\text{NO})_2 \cdot \text{Na}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Städeler); $(\text{Cy}_6\text{Fe})_5(\text{NO})_5\text{FeNa}_{12} + 10\text{H}_2\text{O}$ (Weith). Krystallisirt gut in grossen dunkelrothen rhombischen Krystallen; ist luftbeständig, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser. Bei 100° verliert es kein Wasser.

Silbersals $\text{Cy}_{10}\text{Fe}_2(\text{NO})_2 \cdot \text{Ag}_4$. Fleischfarbener Niederschlag, in Wasser unlöslich, in Ammoniak löslich. Aus dieser Lösung krystallisirt ein Silber-Ammonials in weissen Krystallen, die sich mit Wasser zersetzen.

Nitroprussidwasserstoff $\text{Cy}_{10}\text{Fe}_2(\text{NO})_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch vorsichtiges Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure oder des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man eine stark saure rothe Flüssigkeit, die im Vacuum dunkelrothe Krystalle von dieser Zusammensetzung absetzt. Sie sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, die Lösungen sind sehr zerfliesslich.

Zinksals. Röhlicher Niederschlag.

Verdünnte stärkere Säuren machen in der Kälte aus Ferrocyanalkalium Ferrocyanwasserstoff frei; beim Erhitzen entwickelt sich Blausäure. Die anfangs klare Lösung von Blutlaugensals und verdünnter Schwefelsäure scheidet beim Erwärmen ein grünlichweisses Pulver ab, ein kaliumhaltiges Eisencyanür (wahrscheinlich CfyK_2Fe), und die Hälfte des Cyans entweicht als Blausäure³⁷⁾ (s. Bd. II, S. 896).

Concentrirte Schwefelsäure, im Ueberschuss mit festem Blutlaugensals erwärmt, entwickelt fast reines Kohlenoxyd; nur zu Anfang und gegen Ende der Reaction sind demselben kleine Mengen schwefeliger Säure und Kohlensäure beigemengt; der Stickstoff bleibt als schwefelsaures Ammon im Rückstande neben schwefelsaurem Kali und Eisenoxydsals³⁸⁾.

Durch Schmelzen von Blutlaugensals mit Natrium entsteht leicht reines Cyanalkalimetall und metallisches Eisen³⁹⁾. Durch Kochen mit Salmiak bildet sich neben Cyanammonium und anderen Producten ein blaues Pulver von wasserhaltigem Eisencyanür⁸⁾. Durch ammoniakalische Silberlösung wird Eisenoxyd abgeschieden und Kaliumsilbercyanür geht in Lösung. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd oder schwefelsaurem Quecksilber wird dem Blutlaugensals ebenfalls alles Cyan entzogen, es entstehen Cyanquecksilber und Eisenoxyd resp. schwefelsaures Eisenoxyd³⁾. Gegen Monochloressigäther verhält sich Ferrocyanalkalium wie Cyanalkalium, es bildet Cyanessigäther⁴⁰⁾.

Zur volumetrischen Bestimmung einer Lösung an Blutlaugensals titrirt man in stark verdünnter saurer Lösung mit übermangansaurem Kali, bis die rein gelbe Färbung in eine rothgelbe übergegangen ist. Die Endreaction wird schärfer bei Zusatz einer Spur eines Eisenoxydsalzes, hier geht die anfangs entstandene blaue oder blaugrüne Farbe in Gelb oder Roth über in dem Moment, wo alles Ferrocyanalkalium in Ferricyanalkalium übergeführt ist. Sind noch andere auf übermangansaures Kali zersetzend wirkende Stoffe zugegen, z. B. in der rohen Blutlauge der Blutlaugensalschmelze, so muss zuvor mit Eisenchlorid Berlinerblau gefällt und dies durch Kali in Blutlaugensals zurückverwandelt werden. Schwefel-

verbindungen, wie Rhodankalium, kann man durch Digeriren mit kohlensaurem Blei entfernen. Statt mit Chamäleon titirt man auch mit Chromsäure; in beiden Fällen ist der Wirkungswerth der Titrirflüssigkeit zuvor mit reinem Blutlaugensalz festzustellen. Oder man titirt mit Eisenoxyd, bis alles Blutlaugensalz als Berlinerblau ausgefällt ist.

Die volumetrischen Bestimmungen lassen sich auch bei unlöslichen Ferrocyanverbindungen anwenden, wenn man sie zu diesem Zwecke mit Kali zuvor in lösliche überführt.

Das gelbe Blutlaugensalz findet in erster Linie Anwendung zur Darstellung des Berlinerblaus, ferner des Cyankaliums, des rothen Blutlaugensalzes, des sogenannten amerikanischen Schiesspulvers, zur oberflächlichen Umwandlung des Eisens in Stahl und zur Herstellung schwarzer Anilinfarbstoffe; in den Laboratorien dient es zur Gewinnung fast aller Cyanverbindungen, der Blausäure, des cyansauren Kalis etc. und ferner als Reagens.

Kalium-Ammoniumsals $\text{Cfy}(\text{NH}_4)_2\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Glänzende gelbe quadratische Tafeln, die man aus dem Barium-Kaliumsals Cfy Ba K_2 durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon oder aus der Eisen-Kaliverbindung $\text{Cfy K}_2\text{Fe}$ mit Ammoniak erhält ⁴²). Ein anderes, diesem ähnliches Salz $\text{Cfy}(\text{NH}_4)\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus Ferricyankalium durch Behandeln mit Reductionsmitteln, z. B. Traubenzucker und Ammoniak.

Kalium-Bariumsals $\text{Cfy Ba K}_2 + 5(3?)\text{H}_2\text{O}$. Schwer löslich, entsteht durch Vermischen von Chlorbarium mit überschüssigem Blutlaugensalz ⁹).

Kalium-Calciumsals Cfy Ca K_2 . Entsteht durch Behandeln von kalihaltigem Berlinerblau mit Kalkmilch oder durch Vermischen von Blutlaugensalz mit Kalklösung als gelblichweisser Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Durch langes Auswaschen mit Wasser wird er zersetzt, in wässriger Lösung färbt er sich, namentlich im Sonnenlicht, allmählig roth.

Kalium-Eisensalze. Ferrocyanalkium giebt mit Eisenoxydul- und Eisenoxydlösungen stets kalihaltige Niederschläge, welche das Kalium theils als mitniedergelassenes Ferrocyanalkium, theils aber chemisch gebunden enthalten. In letzterem Falle ist dann das Kalium des Ferrocyanalkiums nur zum Theil durch Eisen ersetzt. Näher untersucht ist das

Eisenoxyd-Kalisals, lösliches Berlinerblau $\text{Cfy}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{K}_2 + 8$ (oder 6) $\text{H}_2\text{O} = \text{Cfy}_3 \cdot 2\text{Fe}_2 + \text{Cfy} \cdot \text{K}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$. Vermischt man gelbes Blutlaugensalz und Eisenchlorid zu gleichen Molekülen unter Zusatz von etwas Alkohol, so fallen beide Substanzen vollständig aus, und es entsteht ein blauer Niederschlag von obiger Zusammensetzung, der Kalium als wesentlichen Bestandtheil enthält und sich vom gewöhnlichen Berliner- und vom Turnbull's Blau durch seine Löslichkeit in reinem Wasser unterscheidet, in Salzlösungen und in Alkohol selbst in verdünntem, ist er unlöslich ⁴³).

Dieselbe Verbindung entsteht überhaupt, wenn man zu überschüssigem Blutlaugensalz allmählig Eisenoxydlösung hinzutropfelt. Hierbei bleibt sie anfangs gelöst, eine blaue Flüssigkeit bildend, bei fortgesetztem Zusatz von Eisenoxydlösung scheidet sie sich dann als flockiger Niederschlag aus.

Zur Reinigung wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus, bis dies blau durchläuft, oder besser mit Weingeist; den auf dem Filter bleibenden Rückstand löst man in Wasser und fällt wiederholt mit Alkohol oder Chlorkaliumlösung wieder aus, bis etwa noch anhaftendes Blutlaugensalz entfernt ist. Das Chlorkalium verdrängt man mit wenig Wasser.

Das lufttrockne Salz enthält 8 Mol. (Reindel), 6 Mol. (Wyrouboff), bei 100° im Vacuum getrocknet noch 3 1/2 Mol. Wasser (Skraup). Durch Trocknen bei 100° wird es unlöslich. Die trockne Substanz ist nach Wyrouboff unbeständig, sie haucht fortwährend Blausäure aus. Die Farbe besitzt einen Stich ins Violette. Die wässrige Lösung ist schön blau gefärbt, sie ist vollkommen haltbar; beim Kochen trübt sie sich und scheidet einen braunen Bodensatz aus. Chlor und Brom fallen beim Erwärmen schmutzig grüne Niederschläge; Jod einen blauen. Verdünnte Säuren fällen blau, Salpetersäure in der Wärme grün. Aetzende und kohlen saure Alkalien zersetzen es zu Ferrocyanalkali und Eisenoxyd.

Mit den meisten Metallsalzen giebt das lösliche Blau Niederschläge; mit Eisenoxydlösung einen ganz unlöslichen blauen Niederschlag, der vollkommen identisch ist mit Turnbull's Blau (S. 227); mit Eisenoxydlösung entsteht gewöhnliches Berlinerblau (nach Reindel bewirkt Eisenoxydlösung keine Veränderung).

Wyrouboff hat durch Fällen mit den Salzen von Zink, Blei u. a. m. blaue Niederschläge von zum Theil sehr merkwürdiger Zusammensetzung erhalten ⁴).

Gelbes Blutlaugensalz fällt grünlichweisses Kaliumeisenferrocyanür, die blaue Farbe verschwindet und die Lösung enthält rothes Blutlaugensalz. Durch Waschen

mit Chloralkiumlösung giebt das lösliche Blau Ferricyankalium ab, und eine schwerer lösliche blaue Verbindung bleibt zurück.

Die Umwandlung des löslichen Blau durch Eisenoxydullösung in Turnbull's Blau und einige andere Reactionen scheinen dafür zu sprechen, dass das lösliche Blau nicht eine Ferrocyan-, sondern eine Ferricyanverbindung sei, der die rationelle Formel $Cfy . 2 Fe K_2$, nicht $Cfy_2 Fe_2 K_2$ zukomme. Bei dieser Annahme müsste bei der Darstellung das Eisenchlorid zunächst zu Eisenchlorür reducirt und andererseits das Ferrocyanalkium zu Ferricyankalium oxydirt werden, eine Reaction, die in der That stattfinden kann. Im Ferricyankalium substituirt dann das zweiwerthige Eisen einen Theil des Kaliums. Nimmt man dagegen mit Schorlemmer Turnbull's Blau als Ferrocyanverbindung, so ist auch das lösliche Blau eine solche.

Identisch mit diesem löslichen Blau scheint auch das aus Ferricyankalium und Eisenoxydulsalz zu sein (s. Kaliumeisenerferricyanür S. 229), ferner auch das sogenannte Williamson's Blau⁴⁴⁾, welches Williamson durch Oxydation des weissen Kaliumeisenerferricyans $Cfy Fe K_2$ an der Luft oder durch mässiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhielt. Die Verbindung ist in reinem Wasser vollkommen löslich, verhält sich gegen Kalilauge und gegen gelbes Blutlaugensalz wie das beschriebene lösliche Blau, ist in trockenem Zustande schön violettblau und fast ohne Kupferglanz. Williamson fand die Zusammensetzung $Cfy_2 Fe_2 K_2 + 4\frac{1}{2} H_2 O$.

Kobaltsalze. Ferrocyanalkium giebt mit Kobaltlösung kalihaltige rothe oder violette Niederschläge, die zum Theil in reinem Wasser löslich sind. Mit Ferrocyanwasserstoff entstehen grüne Fällungen⁴⁾. Bei Gegenwart von Ammoniak entstehen krystallinische Verbindungen von Ferrocyankobalt mit Ammoniak: die rosenrothe $Cfy Co_2 + 12 NH_3 + 9 H_2 O$, und die grüne $Cfy Co_2 + 8 NH_3 + 10 H_2 O$.

Kupfersalze. Vollkommen reines kalifreies Ferrocyan Kupfer $Cfy Cu_2$ scheint sich nur durch Eintröpfeln einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff in Kupferlösung darstellen zu lassen. Es ist ein braunrother Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet 7 (10) Mol. Wasser enthält.

Ferrocyanalkium giebt mit Kupferoxydlösung einen braunrothen in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslichen Niederschlag, der lufttrocken = $Cfy . 2 Cu + 10 H_2 O$; nur bei grossem Ueberschuss von Blutlaugensalz^{4) 8) 9)} enthält der Niederschlag Kali (Wyrouboff); nach Reindel enthält der Niederschlag immer Kali, auch bei Ueberschuss von Kupfersalz; das Salz ist nach ihm lufttrocken = $Cfy_2 . 3 Cu 2 K + 12 H_2 O$. Vielleicht kommt es darauf an, ob Ferrocyanalkium allmählig zur Kupferlösung hinzugefügt wird, oder umgekehrt⁴⁶⁾.

Ferrocyan Kupfer kommt unter dem Namen „Hatschetsbraun“ als Farbe in den Handel. Es löst sich in oxalsaurem Ammon und kann durch Dialyse in gelöstem Zustande rein erhalten werden⁴⁷⁾.

Behandelt man Ferrocyan Kupfer mit Cyankalium, wodurch es unter Gasentwicklung gelöst wird, oder tröpfelt man zu einer Lösung von Ferrocyanalkium und Cyankalium Kupfervitriollösung, so scheiden sich nach dem Erwärmen allmählig kleine rothbraune Prismen von $Cfy . Cu_2 K_2 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ aus, denen durch kochendes Wasser Blutlaugensalz, durch Säuren die weisse Kupferoxydulverbindung $Cfy . 2 Cu_2$ entzogen wird. Letztere geht an der Luft sogleich in rothes $Cfy . 2 Cu$ über. Daneben entstehen noch andere Kali-Kupferverbindungen.

Mit Cyannatrium und Cyanammonium bilden sich analoge Doppelsalze $Cfy . Cu_2 Na_2$, $Cfy Cu Na_2$ und $Cfy Cu (NH_4)_2$ ⁴⁸⁾.

In ammoniakalischer Kupferlösung fällt Ferrocyanalkium gelbes Ferrocyan Kupfer-Ammoniak $Cfy 2 Cu + 4 NH_3 + H_2 O$ (oder $\frac{1}{2} H_2 O$?), welches erst bei 130° Ammoniak ausgiebt. In feuchtem Zustande absorbirt es noch mehr Ammoniak und wird zu grünem $Cfy 2 Cu + 8 NH_3 + H_2 O$. Letztere Verbindung, die auch aus dem rothen Ferrocyan Kupfer durch Behandeln mit Ammoniak entsteht, verliert an der Luft die Hälfte des Ammoniaks⁴⁹⁾.

In Kupferchlorürlösung entsteht mit Ferrocyanalkium ein weisser an der Luft sich röthender Niederschlag, wahrscheinlich Kupferferricyanür $Cfy . 2 Cu_2$. Magnesiumsalz ist ziemlich leicht löslich.

Ein schwerer lösliches Kali-Magnesiumsalz $Cfy Mg K_2$ entsteht durch Fällen von Ferrocyanalkium mit Magnesia lösung und längeres Stehen. Beim Auswaschen wird es partiell zersetzt.

Ein ebenfalls schwer lösliches Kali-Magnesium-Ammoniak Salz bildet sich, wenn eine salmiakhaltige Bittersalzlösung erst mit Ammoniak, dann mit Blutlaugensalz versetzt wird.

Mangansalze. Durch Fällen von Manganlösung mit Ferrocyanwasserstoff entsteht braunes Ferrocyanmangan $Cfy . 2 Mn + 7 H_2 O$; Blutlaugensalz giebt einen blassrothen Niederschlag von $5 Cfy . 2 Mn + 4 Cfy K_4 + 4 H_2 O$ ⁸⁾.

Natriumsalz $\text{Cfy Na}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Man gewinnt es direct aus Ferrocyanwasserstoff oder durch Zersetzung aus Berlinerblau und Natronlauge, oder aus Ferrocyanblei und kohlen-saurem Natron. Da es etwas schwerer löslich ist als das Kalisalz (in etwa $4\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser), so kann es auch aus Ferrocyankalium und einem Natriumsalz durch Krystallisation erhalten werden. Hellgelbe monokline Krystalle, an der Luft verwitternd. Durch Versetzen einer heissen Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung entstehen Krystalle mit 9 Mol. Wasser^{8) 51)}.

Natrium-Calciumsalz $(\text{Cfy})_2 \text{Na}_6 \text{Ca}$ ist schwierig darzustellen⁹⁾.

Kali-Natriumsalze. 1) $\text{Cfy K}_3 \text{Na} + 3 (3\frac{1}{2}) \text{H}_2\text{O}$ erhält man aus Ferricyanalkium durch Behandeln mit Natronlauge und Traubenzucker oder Schwefelnatrium, oder aus dem entsprechenden Kalium-Ammoniumsalz durch Erhitzen mit Natronlauge u. s. f. Nicht verwitternde quadratische Tafeln, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich⁵²⁾.

2) $\text{Cfy K}_2 \text{Na}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ entsteht aus dem vorigen durch Natriumamalgam oder aus dem Kalium-Bariumsalz durch Zersetzen mit schwefelsaurem Natron etc. Leicht lösliche rhombische Octaëder⁵²⁾.

3) $\text{Cfy K Na}_3 + 12 (9?) \text{H}_2\text{O}$ ist am leichtesten darzustellen aus Ferricyan-natrium durch Behandeln mit Kalilauge und Traubenzucker oder Alkohol. Krystallisiert sehr schön und leicht in den Formen des Ferrocyan-natriums^{8) 52)}.

4) Ein Doppelsalz von Ferrocyan-salz mit Alkalinitrat $\text{Cfy K}_2 \text{Na}_2 + 4 \text{NO}_3 \text{K}$ soll sich aus den Mutterlauge von Kalisalpeter, zu dessen Darstellung man Kaliabfälle aus Blutlaugensalzfabriken benutzt, zuweilen absetzen^{8) 53)}.

Nickelsalze. Grüne Niederschläge. Bei Gegenwart von Ammoniak entstehen je nach dessen Menge und je nach der Verdünnung verschiedene Salze: 1) ein violettes $\text{Cfy Ni}_2 + 12 \text{NH}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$, 2) ein blaues $\text{Cfy Ni}_2 + 8 \text{NH}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$, 3) ein grünes $\text{Cfy Ni}_2 + 2 \text{NH}_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, 4) ein braunes $\text{Cfy Ni}_2 + 2 \text{NH}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$, welche zum Theil schön krystallisiren und mit Säuren apfelgrünes wasserhaltiges Ferrocyan-nickel Cfy Ni_2 geben. Ausser den vier genannten scheinen noch andere zu existiren^{36) 54) 4)}.

Quecksilbersalze. Die weissen Niederschläge, welche Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydlösung mit Ferrocyanalkium geben, sind nicht analysirt. Mit Cyanquecksilber giebt Blutlaugensalz Krystalle von $\text{Cfy K}_4 + 3 \text{Hg Cy}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Eine Verbindung von Ferrocyanquecksilber mit Ammoniak hat Bunsen dargestellt⁵⁵⁾.

Silbersalz $\text{Cfy Ag}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Salpetersaures Silber giebt mit Ferrocyanalkium einen weissen leicht zersetzlichen Niederschlag. Derselbe geht mit Ammoniak zunächst in die gleichfalls unlösliche, ziemlich beständige weisse Verbindung $\text{Cfy Ag}_4 + 2 \text{NH}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ über; beim Kochen mit mehr Ammoniak wird Eisenoxyd abgeschieden und alles Cyan geht mit dem Silber in Lösung. Durch Kalihydrat ist die Zersetzung nicht vollständig. Ferrocyan-silber-Ammoniak entsteht auch aus Ferrocyan-silber durch Behandeln mit Ammoniak^{3) 56)}.

Strontiumsalz $\text{Cfy Sr}_2 + 15 \text{H}_2\text{O}$. Monokline sehr leicht lösliche Krystalle. Zuweilen scheint es nur mit $8 \text{H}_2\text{O}$ zu krystallisiren^{8) 9)}.

Strontium-Calciumsalz $\text{Cfy Sr Ca} + 10 \text{H}_2\text{O}$. Durch Vermischen des Strontium- und des Calciumsalzes zu gleichen Molekülen und Abdampfen der Lösung im Vacuum erhalten. Sehr leicht löslich; triklin.

Strontium-Kaliumsalz $\text{Cfy Sr K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Erhalten aus kalihaltigem Berlinerblau, meist unter Zusatz von etwas Ferrocyanalkium, durch Kochen mit Strontianhydrat; monoklin.

Ferrocyanwasserstoff, Eisenblausäure Cfy H_4 ; wird dargestellt, indem man eine kalt gesättigte wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes nach und nach mit dem gleichen Volum concentrirter eisenfreier Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene weisse Masse wird mit Salzsäure ausgewaschen, auf Ziegelsteinen getrocknet und durch Lösen in Alkohol und Ueberschichten mit Aether umkrystallisirt. Eine wässrige Lösung der Säure wird durch Zersetzen von in Wasser suspendirtem Ferrocyanblei oder -kupfer mit Schwefelwasserstoff oder als Barytsalz mit Schwefelsäure erhalten. Durch Schütteln mit wenig Aether wird die Säure aus ihren Lösungen ausgefällt.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist eine farblose krystallinische Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst und stark sauer reagirt. Sie zersetzt leicht kohlen-saure, essigsäure, weinsäure und oxalsäure Salze, Ferrocyanmetalle bildend. Da sie eine vierbasische Säure ist, so können verschiedene Metalle zugleich statt Wasserstoff eintreten oder ein Theil des letzteren in der Verbindung bleiben. In verschlossenen Gefässen hält sich die trockne Ferrocyanwasserstoffsäure unverändert, auch beim Erwärmen; feucht oder in Lösung oxydirt sie sich an der Luft rasch unter Blaufärbung, wobei Berlinerblau entsteht. Die wässrige Lösung ent-

wickelt beim Kochen Blausäure und setzt einen weissen an der Luft sich bläuenden Niederschlag ab, wahrscheinlich Cfy FeH_2 . In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft eine weisse Verbindung von Schwefelsäure und Ferrocyanwasserstoff absetzt⁵⁷⁾.

Wismuthsalze. Die Verbindung $\text{Cfy Bi}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ (?) wird erhalten aus Ferrocyanwasserstoff. Der mit salpetersaurem Wismuth in Ferrocyankaliumlösung hervorgebrachte gelbe Niederschlag $\text{Cfy Bi K} + 4$ (7) H_2O ist in Wasser wenig löslich^{50) 4) 58)}.

Zinksalze $\text{Cfy Zn}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Weisser Niederschlag, rein nur aus Ferrocyanwasserstoff erhalten. Mit Ferrocyankalium geben Zinksalze stets einen kalihaltigen Niederschlag von $3 \text{Cfy Zn}_2 + \text{Cfy K}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht weisses krystallinisches Ferrocyanzink-Ammoniak $2 \text{Cfy Zn}_2 + 6 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾.

Zinnsalze. Zinnchlorür und Zinnchlorid werden durch Blutlaugensalz weiss gefällt; die Zusammensetzung der Niederschläge scheint nicht constant zu sein^{50) 4) 58)}.

H. O.

Ferrolilmenit nennt R. Hermann*) ein nach ihm von Columbit verschiedenes bei Haddam vorkommendes Mineral.

Ferromangan s. unter Eisen (Bd. II, S. 1115).

Ferrosilicin nennt Shepard**) ein wesentlich aus Eisen und Silicium (in 100 Thln. 87,3 Eisen und 11,0 Silicium, entsprechend Fe_4Si) bestehendes bei Rutherfordton gefundenes Mineral.

Ferrotantalit ist eisenreicher Tantalit.

Ferrotitanit syn. Schorlamit.

Ferulasäure. Eine im *Asa foetida* enthaltene krystallisirte Säure (s. Bd. I, S. 801) = $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, ist nach der Untersuchung von Tiemann und Nagajosi Nagai¹⁾, welche die Säure zuerst künstlich aus Vanillucumarin (aus dem Natriumsalz von Vanillin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten) durch Kochen mit Kalilauge darstellten, parahydroxyilirte metamethoxyilirte Zimmtsäure = $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{COOH}$ oder Methylcaffeesäure (s. Bd. II, S. 337) = $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{O}_4$.

Beim längeren Erhitzen von Vanillin oder Acetvanillin (5 Thle.) mit wasserfreiem Natronacetat (5 Thle.) und Essigsäureanhydrid (15 Thle.) bildet sich Acetferulasäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, welche sich auf Zusatz von Wasser als ölige Masse abscheidet, die beim Erkalten krystallinisch, und danach durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Acetferulasäure bildet feine Nadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether lösen, bei 197° schmelzen; die Säure wird durch wässrige reine oder kohlen saure Alkalien, sowie beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure zersetzt in Essigsäure und Ferulasäure. Zur Darstellung der letzteren wird Acetferulasäure mit Natronlauge einige Minuten gekocht, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sich beim Erkalten Ferulasäure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ in dünnen spröden Krystallnadeln ab, die bei 168° bis 169° schmelzen und durchaus identisch sind mit der natürlichen²⁾ Säure aus Stinkasant.

Beim Digeriren von Ferulasäure mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam bildet sich Hydroferulasäure (s. unten), welche nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben erhalten wird.

Wird 1 Mol. Ferulasäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl nach Zusatz von Methylalkohol im zugeschmolzenen Glasrohre bei 120° digerirt, so bildet sich Methylferulasäure, welche nach dem Verdampfen des Alkohols mit Aether ausgeschüttelt wird; das beim Verdampfen der Lösung bleibende gelbe Oel giebt beim Verseifen Methylferulasäure (s. unten).

Die wässrige Lösung der Ferulasäure reducirt alkalische Kupferlösung und Silbersalz erst beim längeren Kochen. Sie fällt Eisenchlorid rothgelb; die gewöhnlichen Salze sind $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{M}$; aus einer concentrirten alkoholischen Lösung der

*) J. pr. Chem. [2] 2, S. 118. — **) Sill. Am. J. [2] 28, p. 259; Jahresber. d. Chem. 1859, S. 857.

Ferulasäure: 1) Dt. chem. Ges. 1876, S. 54, 416; 1878, S. 646. — 2) Auch die natürliche Ferulasäure aus *Asa foetida* schmilzt nach Tiemann nicht bei 154°, wie Hlasiwetz und Barth angaben, sondern bei 169°.

Ferulasäure scheidet sich auf Zusatz von concentrirter alkoholischer Kalilauge ein basisches Salz $C_{10}H_8O_4 \cdot K_2$ als gelbe Krystallmasse ab.

Hydroferulasäure

$C_{10}H_{12}O_4$, wie oben angegeben dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Tafeln, die sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol oder Aether lösen, und bei 90° schmelzen. Sie bildet neutrale und basische Salze; die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich; Bleiacetat fällt diese Lösung weiss, ebenso Silbernitrat, der Niederschlag färbt sich beim Erwärmen schwarz. Kupfersalz fällt nur sehr concentrirte Lösungen der Salze.

Methylferulasäure

$C_{11}H_9(C_2H_5)_2O_4$ wird wie angegeben aus der Ferulasäure, und in ähnlicher Weise durch Erhitzen aus Caffeesäure (1 Mol. derselben mit 3 Mol. Kalihydrat und 3 Mol. Jodmethyl) erhalten. Sie bildet atlasglänzende Nadeln, die sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether lösen und bei 181° schmelzen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam bildet sich Hydromethylferulasäure oder Hydrodimethylcaffeesäure $C_{11}H_{14}O_4$; die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen wasserhaltenden an der Luft langsam verwitternden Nadeln; sie lösen sich auch in Alkohol und Aether; die wasserfreien Krystalle schmelzen bei nahe 97° zu einem Oel, das bei 60° erstarrt. Die Alkalisalze der Methylferulasäure sind in Wasser löslich; die Lösung wird durch Bleisalze nicht gefällt; das Silbersalz löst sich in vielem kochenden Wasser ohne Zersetzung.

Die Salze der Methylferulasäure sind $C_{12}H_{11}O_4M$; die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich; sie werden durch Bleisalz weiss, durch Kupfersulfat hellgrün, durch Silbernitrat weiss gefällt; das Silbersalz schwärzt sich selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht.

Isoferulasäure.

Die der Ferulasäure isomere Säure $C_{10}H_{10}O_4$, nach Tiemann wahrscheinlich paramethoxylierte methoxylierte Zimmtsäure, entsteht beim Erhitzen von Caffeesäure mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol neben Ferulasäure und Methylferulasäure; werden die dabei erhaltenen Methyläther nach dem Verseifen mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich ein dunkel gefärbtes Harz ab, aus dessen Lösung in heissem Wasser durch Zusatz von etwas Bleisalz und Schwefelwasserstoff die meisten färbenden Bestandtheile entfernt werden; durch Digeriren mit Thierkohle und Krystallisiren wird die Isoferulasäure rein erhalten. Sie bildet farblose Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind, und bei 212° schmelzen. Sie reducirt auch beim Kochen die alkalische Kupferlösung sehr langsam. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam bildet sich Hydroisoferulasäure $C_{10}H_{12}O_4$, welche feine Nadeln bildet, die sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser lösen und bei 146° schmelzen. Die hydroisoferulasäuren Alkalien sind in Wasser löslich, sie werden durch Silber- und Kupfersalz gefällt, durch Bleisalz erst bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak.

Isoferulasäure bildet wie die Ferulasäure neutrale und basische Salze. *Fg.*

Festungsachat s. Achat.

Festungskobalt ist Smaltit mit scheinbar den Spaltungsflächen entsprechender Absonderung.

Fettbol von der Halsbrücke bei Freiberg in Sachsen, dicht, im Bruche muschelrig, leberbraun, wenig wachsartig glänzend, im Striche stärker, seifenartig anzufühlen. Specif. Gewicht = 2,24. Karsten *) fand 46,40 Kieselsäure, 23,50 Eisenoxyd, 3,01 Thonerde, 24,50 Wasser. *Kt.*

Fette. Alle Pflanzen enthalten Fette, namentlich die weniger Kohlehydrate haltigen Samen und Früchte. Der Fettgehalt der wichtigsten Oelfrüchte beträgt nach Wagner ¹⁾, Wolff ²⁾, Vohl ³⁾ u. A. für Samen von Sonnenblumen etwa 23,6, Leindotter 30,0, Baumwolle 30,3, Hanf 33,6, Sesam und Lein 37,0, Madia 38,8, Mohn 41,0, Raps 42,5 und Haselnuss 56 Proc. Das in Blättern, Stengeln u. s. w. vorkommende Fett (Heu enthält 1,66 Proc.) ist nach Schulze ⁴⁾, König und Kiesow ⁵⁾ wachs-

*) Schweigg. J. 66, S. 31.

Fette: 1) Dingl. pol. J. 160, S. 466. — 2) Wolff, Landwirthschaftl. Fütterungslehre. 1874, S. 220. — 3) Dingl. pol. J. 200, S. 236. — 4) Landwirthsch. Versuchsstat. 15, S. 88. — 5) Ebend. 16, S. 47. — 6) Dingl. pol. J. 166, S. 338. — 7) Ebend. 200,

ähnlich. Fette finden sich ferner in sämtlichen Geweben, Organen und Flüssigkeiten des thierischen Körpers, vielleicht mit alleiniger Ausnahme des normalen Harns. So z. B. enthält der menschliche Schweiß 0,001, das Blut 0,4, die Knochen 1,2, das Gehirn 8, die Nerven 20, das Fettgewebe 83, das Knochenmark sogar 96 Proc. Die Fette werden dem thierischen Körper zum Theil durch die Pflanzen fertig geliefert, wohl die grösste Menge bildet sich im thierischen Organismus selbst (s. Ernährung).

Den Oelgehalt der Samen bestimmt Berjot⁶⁾ in einem besonderen Apparate mittelst Schwefelkohlenstoff, Vohl⁷⁾ mit Canadol (s. Erdöl). Einen anderen Apparat zur Bestimmung des Fettes mit Aether hat Storch⁸⁾ angegeben, der von Zulkowsky⁹⁾, dann von Schulze¹⁰⁾, namentlich aber von Tollens¹¹⁾ verbessert wurde. Der neuerdings von Letzterem angewendete Apparat zeichnet sich, wie Fig. 2 zeigt, durch Einfachheit aus. Ein 3 cm weites, 30 cm hohes Glasrohr *a* hängt mittelst des durchbohrten Korkes *c* an einem Kühlapparate und trägt an seinem unteren ausgezogenen Ende das Aether enthaltene Kölbchen *b*. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in dem engeren Glasrohre *d*, welches oben offen, unten aber mit Filtrirpapier zugebunden ist. Ein gebogenes Glasstäbchen hindert das Aufsitzen der filtrirenden Fläche auf der Verengung des äusseren Rohres. Sobald der Aether des Kölbchens durch die untergesetzte kleine Flamme ins Kochen geräth, strömen die Dämpfe bei dem inneren Rohre vorbei, erwärmen dasselbe, gelangen in den Kühler und fallen in Tropfen verdichtet auf den Inhalt der inneren Röhre, so dass sie hindurchfliessen und ihn extrahiren müssen, wobei man das Flämmchen so einstellt, dass stets eine 1 bis 2 cm hohe Schicht Aether über der Substanz steht, deren Fettgehalt bestimmt werden soll. — Aehnlich ist der Apparat von Gerber¹²⁾, minder handlich der von Simon¹³⁾.

Fig. 2.



Zur Gewinnung der Pflanzenfette im Grossen werden die betreffenden Samen gepulvert, was meist durch Stampfwerke oder Kollermühlen geschieht, dann unter Erwärmen ausgepresst¹⁴⁾. Da selbst bei Anwendung von hydraulischen Pressen etwa 10 Proc. des Oeles in

den Pressrückständen verbleiben, so ist es oft vortheilhaft, dieselben mit geeigneten Lösungsmitteln, namentlich Schwefelkohlenstoff¹⁵⁾ auszuziehen; weniger Beifall hat Canadol (s. Erdöl) gefunden.

Das in häutigen Zellen eingeschlossene thierische Fett gewinnt man durch Zerkleinern der betreffenden Massen und nachfolgendes Erhitzen über freiem Feuer, besser noch mittelst Wasserdampf in geschlossenen Apparaten¹⁶⁾, um ein Anbren-

S. 238. — ⁸⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1868, S. 68. — ⁹⁾ Dingl. pol. J. 208, S. 298. — ¹⁰⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 174. — ¹¹⁾ Ebend. 1875, S. 82; 1878, S. 320. — ¹²⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 656. — ¹³⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1873, S. 179. — ¹⁴⁾ Dingl. pol. J. 178, S. 258; Deite, Industrie der Fette. 1878, S. 63; Kerl u. Stohmann, Technische Chem. 1875, 2, S. 1432. — ¹⁵⁾ Dingl. pol. J. 229, S. 388; 159, S. 436; 170, S. 290. — ¹⁶⁾ Ebend. 229, S. 388. — ¹⁷⁾ Ebend. 31, S. 37. — ¹⁸⁾ Ebend. 108, S. 159; 121, S. 383. — ¹⁹⁾ Ebend. 135, S. 141. — ²⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 44, S. 152. — ²¹⁾ Dingl. pol. J. 188, S. 421; 200, S. 494; Pogg. Ann. 133, S. 121. — ²²⁾ Pogg. Ann. 140, S. 420; Dingl. pol. J. 198, S. 531. — ²³⁾ Dingl. pol. J. 201, S. 250. — ²⁴⁾ Ebend. 217, S. 411; 220, S. 529. — ²⁵⁾ Kerl u. Stohmann, Techn. Chemie. 2, S. 1475; Dingl. pol. J. 138, S. 407; 168, S. 267. — ²⁶⁾ Chem. Centr. 1873, S. 799. — ²⁷⁾ Dingl. pol. J. 91, S. 384. — ²⁸⁾ Ebend. 196, S. 251. — ²⁹⁾ Chem. News 34, p. 254. — ³⁰⁾ Dingl. pol. J. 170, S. 314; 181, S. 462. — ³¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 142, S. 191. — ³²⁾ Ann. ch. phys. [3] 47, p. 209; Dingl. pol. J. 180, S. 238. — ³³⁾ Dingl. pol. J. 208, S. 151; 217, S. 314. — ³⁴⁾ Ebend. 218, S. 530; 226, S. 307. — ³⁵⁾ Ebend. 227, S. 92. — ³⁶⁾ Ebend. 14, S. 360. — ³⁷⁾ Ebend. 174, S. 232. — ³⁸⁾ Ebend. 77, S. 352; 161, S. 308. — ³⁹⁾ Ebend. 229, S. 390. — ⁴⁰⁾ Ebend. 180, S. 392. — ⁴¹⁾ Ebend. 181, S. 79. — ⁴²⁾ Ebend. 137, S. 306. — ⁴³⁾ Ebend. 161, S. 465. — ⁴⁴⁾ Ebend. 229, S. 390. — ⁴⁵⁾ Die Fette. Leipzig 1864. — ⁴⁶⁾ Dingl. pol. J. 132, S. 282. — ⁴⁷⁾ Chem. Centr. 1873, S. 57.

nen sicher vermeiden zu können. Die zurückbleibenden häutigen Zellenmassen, die Grieben, werden abgepresst. Die beim Schmelzen in offenen Gefäßen auftretenden überriechenden Gase werden am besten durch Einleiten in den Kamin und Verbrennen unschädlich gemacht. Nach d'Arcet¹⁷⁾ schmilzt man 100 Thle. Talg mit 50 Thln. Wasser und 1 Thl. Schwefelsäure, bis sich die Grieben leicht und vollständig vom Fett trennen; weniger empfehlenswerth ist die Anwendung von Soda. Zur Reinigung des auf die eine oder andere Weise gewonnenen Fettes wird dasselbe einige Male mit Wasser umgeschmolzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette fest (Talg), halbfest (Butter, Schmalz), oder flüssig (Thran, Oel); die Pflanzenfette aus heissen Gegenden sind im Allgemeinen fester als die aus kalten; das Fett von Thieren bei Stroh- und Heufutter fester als bei Grünfutter¹⁸⁾. Ihr Schmelzpunkt von Talg und Schmalz liegt unter 80°, meistens unter 50°, der Erstarrungspunkt der flüssigen Oele meist unter 0°; der des Leinöles z. B. bei - 27°.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes saugt man das geschmolzene Fett in Haarröhrchen auf, lässt völlig erstarren, was oft mehrere Tage erfordert, und verbindet das Röhrchen mittelst eines Stückchen Gummischlauches mit dem Quecksilbergelass eines Thermometers. Nun taucht man diese Vorrichtung in ein Becherglas mit Wasser, erwärmt langsam unter fortwährendem Umrühren mit dem Thermometer, und beobachtet die Temperatur, bei welcher das Fett durchsichtig wird. Pohl¹⁹⁾ überzieht die Thermometerkugel mit Fett, taucht in langsam erwärmtes Wasser und nimmt die Temperatur als Schmelzpunkt an, bei welcher sich das Fett ablöst. Bouis²⁰⁾ senkt ein an beiden Seiten offenes Röhrchen mit Fett in Wasser und beobachtet die Temperatur, bei welcher das geschmolzene Fett von dem Wasser nach oben getrieben wird. Wimmel²¹⁾ zeigt, dass einige Fette erst mehrere Grade über ihren Schmelzpunkt durchsichtig werden, dass demnach die genannten Schmelzpunktbestimmungen keine übereinstimmenden Resultate geben. Er findet nach dem Verfahren von Bouis folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte:

	schmilzt bei	erstarrt bei	erwärmt sich dabei auf
Rindertalg, frischer	43°	33°	36° bis 37°
„ alter	42,5°	34°	38°
Hammeltalg, frischer	47°	36°	40° bis 41°
„ alter	50,5°	39,5°	44° bis 45°
Schweineschmalz	41,5° bis 42°	30°	32°
Butter, frische	31° bis 31,5°	19° bis 20°	19,5° bis 20,5°
„ alte	32,5°	24°	25,5°
Japanwachs	52,5° bis 54,5°	40,5° bis 41°	45,5° bis 46°
Cacaobutter	33,5° bis 34°	20,5°	27° bis 29,5°
Cocosöl	24,5°	20° bis 20,5°	22° bis 23°
Palmöl, frisches, weiches	30°	21°	21,5°
„ „ härteres	36°	24°	25°
„ altes	42°	38°	39,5°
Muscabutter	43,5° bis 44°	33°	41,5° bis 42°
Bienenwachs, gelbes	62° bis 62,5°		
„ weisses	63° bis 63,5°		
Wallrath	44° bis 44,5°		

erstarren gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung.

Hiernach verhalten sich die Fette wie übersättigte Salzlösungen. — Rüdorff²²⁾ senkt das Thermometer in das Fett selbst und bezeichnet als Schmelzpunkt diejenige Temperatur, bei welcher Wärme latent wird und als Erstarrungspunkt die höchste Temperatur, bei welcher die latente Wärme frei wird. Löwe²³⁾ taucht einen mit dem zu untersuchenden Fett überzogenen dicken Platindraht in das langsam erwärmte Quecksilberbad, welches mit dem positiven Pole eines galvanischen Elementes verbunden ist, während der Platindraht mit dem negativen Pole in leitender Verbindung steht. Sobald das Fett schmilzt, wird es nach oben getrieben, dadurch die leitende Verbindung hergestellt, und durch den Strom eine Glocke in Bewegung gesetzt. Wolff²⁴⁾ zeigt, dass dieses Verfahren bei Anwendung eines feinen Platindrahtes sehr genaue Resultate giebt.

Sämmtliche Fette sind zähflüssiger als Wasser²⁵⁾. Rein und frisch sind die Fette fast geruchlos und meistens nur wenig gefärbt; sie durchdringen Papier und Zeuge und machen dieselben durchsichtig (Fettfleck).

Das specif. Gewicht der Fette ist kleiner als 1; Stillurel²⁶⁾ fand z. B. bei 18⁰ für Wallrath 0,8815, Palmöl 0,9046, Olivenöl 0,9144 bis 0,9199, Schweineschmalz 0,9175, Leberthran 0,9205 bis 0,9270, Mohnöl 0,9245, Leinöl 0,9299 und Ricinusöl 0,9667. Bei der Bestimmung des specif. Gewichtes der Fette ist wegen ihrer grossen Ausdehnungscoëfficienten die Temperatur genau zu berücksichtigen. Gobley²⁷⁾ u. A. bestimmen das specif. Gewicht mittelst Senkwaage, Gerlach²⁸⁾ zeigt, dass die

Grädigkeit der Oelwaagen von Fischer und Brix auf der Formel $\frac{400}{400 \pm n} = x$ beruht, wenn x das specif. Gewicht und n die am Instrument abgelesenen Grade bedeutet. Estcourt²⁹⁾ bestimmt das specif. Gewicht bei 98⁰.

Die Fette sind unlöslich in Wasser, geben aber bei Gegenwart schleimiger Stoffe Emulsionen damit; die geringste Spur Fett hindert die bekannte Bewegung des Camphers auf Wasser³⁰⁾. Einige Fette (Ricinusöl) sind löslich in Alkohol, sämmtliche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; sie selbst lösen Schwefel und Phosphor.

Die Fette sind nicht flüchtig; bei etwa 300⁰ beginnen sie unter Zersetzung zu sieden und geben unter Abscheidung von Kohle, Wasser, Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren u. dgl. und meistens Acrolein.

Die gewöhnlichen Fette sind meistens Glyceride, viele sind Gemische von Triglyceriden; der Hauptbestandtheil der festen Fette ist das Tristearin $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$, der halbtesten das Tripalmitin $C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$, der flüssigen Pflanzenfette das Triolein $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$; in geringeren Mengen kommen die Glyceride der übrigen Fettsäuren vor, selten Fettsäureäther (s. Wachs, Wallrath). Als Durchschnittswerthe wird von Schulze³¹⁾, Reinecke u. A. folgende Elementarzusammensetzung angegeben:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Ochsenfett	76,50	11,91	11,59
Hammeltalg	76,61	12,03	11,36
Schweineschmalz	76,54	11,94	11,52
Pferdefett	77,07	11,69	11,24
Mensch (Nierenfett)	76,44	11,94	11,62
„ (<i>Panniculus adiposus</i>)	76,80	11,94	11,26
Baumöl	77,21	13,36	9,43
Mohnöl	76,63	11,63	11,74
Leinöl	78,00	11,00	11,00
Döglingthran	79,86	13,36	6,77
Thunolikhthran	75,91	12,12	11,87

Die Fette, welche Glyceride enthalten, werden durch überhitzten Wasserdampf oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Glycerin und freie Fettsäuren gespalten, wobei die gewöhnlichen festen Pflanzen- und Thierfette besonders Stearinsäure und Palmitinsäure, die Oele namentlich Oelsäure geben. Durch Erhitzen mit Alkalien, Bleioxyd und anderen basischen Oxyden bei Gegenwart von wenig Wasser geben sie Glycerin und die entsprechenden fettsauren Salze (s. Glyceride).

Die Fette nehmen an der Luft Sauerstoff auf, verhalten sich hierbei aber verschieden. Die trocknenden Oele (Leinöl, Hanföl) werden unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure und Wasser allmählig fest. Cloëz³²⁾ erhielt z. B. für 100 Thle. Leinöl frisch und nach 18 Monaten folgende Zusammensetzung:

	frisch	nach 18 Monaten
Kohlenstoff	72,57	72,299
Wasserstoff	11,33	10,574
Sauerstoff	11,10	24,157
	100,00	107,030

Schleim, Eiweiss u. dgl. verzögern diese Oxydation; werden diese Oele gekocht, mit Bleioxyd u. dgl. behandelt, so trocknen sie dagegen rascher (s. Firniss).

Die nicht trocknenden Fette (Talg, Olivenöl etc.) nehmen ebenfalls Sauerstoff auf, bilden aber dann eine zähe schmierige Masse von unangenehmem Geruch und Geschmack, sie werden „ranzig“. In noch nicht genügend gekannter Weise treten hierbei freie Fettsäuren und Glycerin, dann Ameisensäure und Propionsäure auf. Ob Eiweiss, Schleim u. dgl., welche diese Zersetzung beschleunigen, als Sauerstoffüberträger oder als Fermente wirken, ist noch nicht festgestellt. Für letztere Auffassung spricht die Thatsache, dass das Ranzigwerden durch Kreosot und andere

antiseptische Mittel verhindert wird (s. Desinfection). Die Reinigung der Oele von diesen schleimigen Stoffen, welche ihre Verwendung zu Beleuchtungszwecken, zur Herstellung von Firnissen, sowie zum Schmieren wesentlich erschweren, geschieht meist durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäurehydrat und nachherigem Auswaschen und Trocknen.

Der Gehalt der Fette an freien Fettsäuren ist namentlich schädlich bei ihrer Verwendung als Schmiermittel, da Kupfer, Messing und selbst Eisen davon angegriffen werden. Zur Bestimmung des Säuregehaltes schüttelt Burstyn³³⁾ 100 ccm Oel mit 100 ccm Alkohol, lässt absetzen und bestimmt die vom Alkohol aufgenommene Säure durch Titriren mit Normalalkali. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Alkali bezeichnet er mit Säuregrad, so dass 1 Säuregrad etwa 0,28 Proc. Oelsäure entspricht. Merz³⁴⁾ verfährt so, dass er etwa 2,5 ccm des zu untersuchenden Oeles mit dem 5- bis 10fachen Volum 90 proc. Weingeistes in ein etwa 50 ccm fassendes Fläschchen mit Glasstopfen bringt, etwas Curcumatinetur und dann unter fortwährendem Schütteln Normalnatronlauge zufügt, bis die Flüssigkeit nicht mehr citronengelb, sondern röthlichgelb ist. So lange noch Säure im Oel ist, wird die durch Natronlauge tief braun gefärbte Flüssigkeit beim Schütteln wieder citronengelb; je mehr sich der Versuch dem Ende nähert, um so längeres Schütteln ist nöthig, diesen Farbenwechsel hervorzubringen, und um so vorsichtiger muss man mit dem Zusatz von Natronlauge sein. Will man des nöthigen starken Schüttelns überhoben sein, so löst man das Oel in dem 5- bis 10fachen Volum einer Mischung von etwa gleichen Theilen Aether und Alkohol. Geissler³⁵⁾ löst in Aether und titriert mit alkoholischer Normal-Kalilauge und Rosolsäure als Indicator.

Zur annähernden Bestimmung des Säuregehaltes bringt man nach Merz auf ein blankgeputztes Zinkblech von jeder der zu vergleichenden Oelarten einen von einem dünnen Glasstäbchen frei herabfallenden Tropfen. Alsdann setzt man das Blech etwa 1½ Stunden lang durch Auflegen auf ein Wasserbad einer Temperatur von 100° aus, lässt es hierauf mindestens ½ Stunde lang in der Kälte liegen und beobachtet nun das Aussehen des Zinkbleches und des Oeles. Gutes Provenceröl z. B. von 3,5° Säure (Burstyn) lässt das Zink völlig blank und bleibt selbst ganz unverändert. Oele von 15° bis 20° Säuregehalt bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem dünnen, matten, dunklen bis schwärzlichen Staub bedeckt. Oele von höherem Säuregehalt, 30° bis 60°, bedecken sich mit einer trüben faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige dicke weisse kleisterartige Schicht ab. Entsprechend ist das Verhalten der Oele gegen blankes Messingblech oder Kupferblech; säurehaltendes Oel färbt sich durch Auflösen von Kupfer hier rasch grün; säurefreies Oel bleibt auch nach 24 Stunden ungefärbt.

Bei Behandlung der nicht trocknenden Oele mit salpetriger Säure erstarren sie durch Ueberführung des Oleins in Elaïdin. Dieses Verhalten ist als ein Unterscheidungsmerkmal zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen empfohlen. Gleiche Theile eines nicht trocknenden Oeles und rauchender Salpetersäure, oder 4 Thle. Oel mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und einigen Kupferspänen versetzt geben beim kalten Stehen eine weisse bei 45° schmelzende Masse.

Zur Unterscheidung der einzelnen Oele bestimmt Rousseau³⁶⁾ den elektrischen Leitungswiderstand; Tomlinson³⁷⁾ beobachtet die Figuren, welche sie auf Wasser geben, Davidson und Jüngst³⁸⁾ ihre Löslichkeit in Alkohol, Andere³⁹⁾ das specif. Gewicht. Maumene sowie Faisst und Knauss studirten die Temperaturzunahme beim Vermischen mit Schwefelsäure (s. Bd. I, S. 493), Nickles⁴⁰⁾ das Verhalten der Fette gegen Kalk, Lailler⁴¹⁾ gegen Chromsäure; Mailho⁴²⁾ und Schneider⁴³⁾ benutzen zum Nachweis der Oele von Cruciferen die Heparreaction, welche diese mit Kali und Silber oder Blei geben. Andere unterscheiden die einzelnen Oele durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Schwefelsäure⁴⁴⁾. Chateau⁴⁵⁾, Calvert⁴⁶⁾ und Gläsern haben die Reactionen der verschiedenen Oele gegen Alkalien und Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure, Salpeter-Schwefelsäure, Phosphorsäure u. a. m.) in Tabellen zusammengestellt; bei der Veränderlichkeit der Reaction der einzelnen Oele, je nachdem sie mehr oder weniger fremde Substanzen, Schleim, Eiweisssubstanzen u. s. w. enthalten, zeigen sich die Reactionen bei der gleichen Oelart nicht constant, und ist daher ihre Untersuchung auf etwaige Verfälschung mit anderen Oelen bis jetzt immerhin eine auf chemischem Wege nicht sicher zu lösende Aufgabe.

F. F.

Fettkörper, Verbindungen der Fettreihe wurden ursprünglich diejenigen Verbindungen genannt, welche entweder die Bestandtheile der natürlichen Fette bildeten, oder zu denselben in einem einfachen genetischen Zusammenhange

standen. So wurden zunächst die Ameisensäure und deren Homologe als „Fettsäuren“ bezeichnet, weil eben die höheren Glieder dieser Reihe den Hauptbestandtheil der meisten Fette ausmachten. Später wurde die Bezeichnung Fettkörper auch auf die dieser Reihe entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Acetone etc. ausgedehnt, und heutzutage gebrauchen wir diesen Ausdruck ganz allgemein im Gegensatz zu den „aromatischen Verbindungen“ für alle diejenigen organischen Körper, welche die einzelnen Kohlenstoffatome in einer offenen einfachen oder verästelten aber nicht wie bei diesen ganz oder theilweise in einer geschlossenen ringförmigen Verkettung enthalten. Fettkörper und aromatische Verbindungen bilden somit die zwei grossen Klassen, in welche das gesammte gründlicher untersuchte Material der organischen Chemie zerfällt. Im weitesten Sinne werden daher nicht bloss jene oben angeführten den eigentlichen Fettsäuren näher stehenden gesättigten Kohlenstoffverbindungen, sondern auch die mehratomigen Alkohole, die meisten der sogenannten Kohlehydrate, die mehrbasischen- und Oxy-Säuren, die von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Acetylen-gasreihe sich ableitenden Verbindungen etc. zu den Fettkörpern gerechnet. Selbst bei vielen aromatischen Verbindungen unterscheidet man den eigentlich aromatischen und einen fetten Theil, und versteht unter dem letzteren das als „Seitenkette“ an den „Benzolring“ angelagerte, die Kohlenstoffatome in offener Bindung enthaltende Radical.

Bezüglich der Eigenschaften der Fettkörper ist hier namentlich die geringere Stabilität derselben gegenüber den aromatischen Verbindungen hervorzuheben, wie sich dieses besonders an der leichteren Zerstörbarkeit durch Hitze, an der vollständigeren Angreifbarkeit durch Oxydationsmittel, an dem verschiedenen Verhalten gegen manche Reagentien u. a. m. zu erkennen giebt. Die Einwirkung des Chlors und Broms ist zwar auch in der Fettreihe wesentlich eine substituierende, aber die entstehenden Substitutionsproducte halten das Halogenatom weniger fest gebunden und tauschen dasselbe leichter gegen andere Atome oder Radicale aus. Auch andere Substitutionsproducte wie die Hydroxyl- und Amidoderivate der Fettreihe verhalten sich, was Bildung und Eigenschaften anbelangt, oft ganz verschieden (Alkohole und Phenole, Fette und aromatische Amine). Es tritt dies besonders deutlich hervor bei denjenigen Verbindungen, welche wie die Homologen des Benzols gleichzeitig ein aromatisches- und ein Fett-Radical enthalten, und demgemäss je nachdem die Substitution in dem Benzolrest oder in der Seitenkette stattgefunden hat, die Eigenschaften der beiden Verbindungsklassen repräsentiren, z. B. Chlortoluol und Benzylchlorür, Kresol und Benzylalkohol, Toluidin und Benzylamin etc.

Die Fettkörper unterscheiden sich ferner von den aromatischen Verbindungen durch das verschiedene Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, indem die Bildung von Substitutionsproducten (Sulfonsäuren, Nitro-körper) bei blossem Zusammentreffen mit den genannten Säuren, welche bei den aromatischen Verbindungen eine ganz allgemeine ist, bei den Fettkörpern auf diesem Wege entweder nicht oder nur sehr ausnahmsweise beobachtet werden kann. Auch die Unmöglichkeit gewisse Verbindungen, wie Azo- und Diazoverbindungen, Chinone etc., welche in der aromatischen Reihe durch einfache Reactionen sich erhalten lassen, in ähnlicher Weise auch bei den Fettkörpern darzustellen, mag als ein Unterscheidungsmerkmal der letzteren angeführt werden. C. H.

Fettquarz ist derber krystallinischer, weisser bis grauer, wachsglänzender Quarz.

Fettsäure syn. Sebacinsäure.

Fettschwefelsäure nannte Chevreul früher die Glycerinschwefelsäure.

Fettstein syn. Eläolith.

Fetttheer. Der durch trockne Destillation von Fetten erhaltene Theer.

Fettwachs, Leichenfett, Adipocire. Die beim Verwesen der übrigen Theile von Thiercadavern zurückbleibende Fettmasse, hauptsächlich aus Ammoniak-, Kali- und Kalkseife bestehend, vorwaltend mit festeren Fettsäuren, Stearinsäure und besonders Palmitinsäure.

Feuerblende, kleine dünne sechsseitige kline- oder orthorhombische Krystalle, welche meist büschelförmig gruppirt und in einer Richtung vollkommen spaltbar sind, aufgewachsen. Orange gelb bis röthlichbraun, diamant- bis perlmutterartig glänzend, durchscheinend; milde und wenig biegsam, hat H. = 2 und specif. Gew. = 4.2 bis 4.3. Verhält sich vor dem Löthrobre wie Pyrrargyrit und enthält nach Plattner ¹⁾ Silber (62,3 Proc.), Antimon und Schwefel. Kt.

¹⁾ Breithaupt, Charakt. S. 333.

Feuerfest, feuerbeständig heissen starre Körper, welche durch Erhitzen für sich nicht geschmolzen oder vergast werden.

Feuerluft. Alter Name für Sauerstoff.

Feueropal, gelblichrother, glasglänzender halbdurchsichtiger Opal von Zimapan in Mexiko und von den Faröer-Inseln.

Feuerstein, unkrystallinischer dichter Quarz mit muscheligen bis splitterigen Brüche, knollenförmige Gestalten bildend und lagerartig vorkommend; grau bis bräunlichschwarz durch Kohlenwasserstoffverbindungen gefärbt, wenig wachsartig glänzend bis fast matt, mehr oder weniger kantendurchscheinend; vor dem Löthrohre sich weiss brennend. *Kt.*

Feuerzeug, chemisches, Wasserstofffeuerzeug s. Wasserstoff.

Feuerzeuge s. Zündrequisiten.

Feuillia. Die Samen von *F. cordifolia* Vell., einer brasilianischen Schlingpflanze, enthalten 32,5 Proc. fettes Oel, 2,4 Proc. eines nicht krystallisirenden Bitterstoffs, den Peckolt Feuillin nennt, ausserdem einen farblosen krystallisirbaren Körper, Harze, Gerbstoff, Glucose und Fett ¹⁾.

Feuriger Schwaden oder schlagendes Wetter, *feu terrou ou grison, fire-damp* wird von den Grubenleuten das exposible Gemenge von Grubengas und Luft genannt.

Fibrin, animalisches s. Bd. II, S. 1143.

Fibrin, vegetabilisches s. unter Kleberproteinstoffe (Bd. II, S. 1157).

Fibrinogen und **Fibrinoplasmin** s. Bd. II, S. 106, 1142, 1143.

Fibroferrit aus Chile, krystallinisch-faserig, grün, in heissem Wasser löslich, in Salzsäure anschwellend und sich dunkel gelbroth färbend, endlich löslich, enthält nach Prideaux ²⁾ 28,9 Schwefelsäure, 34,4 Eisenoxyd und 36,7 Wasser. Ein ähnliches faseriges strohgelbes Mineral fand sich nach Pisani ³⁾ bei Paillières im Gard-Dep. in Frankreich, und enthält 29,72 Schwefelsäure, 33,40 Eisenoxyd und 36,88 Wasser. *Kt.*

Fibroin. Ein Hauptbestandtheil der Seide (s. d. Art.).

Fibrolith ist faseriger, mit Quarz verwachsener Disthen oder Sillimanit.

Fibrose s. Holz.

Ficarin. *Ficaria ranunculoïdes* enthält nach Saint-Martin ein dem Saponin ähnliches Ficarin ⁴⁾, welches nicht näher untersucht ist.

Fichtelit von Redwitz im Fichtelgebirge und anderen Orten, zwischen den Jahresringen von Fichtenstämmen in Torflagern und in holzartiger Braunkohle, flache prismatische oder tafelförmige klinorhombische Kryställchen bildend, leicht, farblos, perlmutterglänzend, durchsichtig, fettig anzufühlen, weich.

Der Fichtelit ist ein Kohlenwasserstoff, nach Bromreis ⁵⁾ von der empirischen Zusammensetzung C_4H_6 (88,8 Kohlenstoff und 11,1 Wasserstoff), bei 46° schmelzend, bei hoher Temperatur siedend, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether und Benzol. Nach Clark ⁶⁾ bildet der Fichtelit des Fichtelgebirges, wenn durch Behandeln mit Bleiacetat und Zersetzen der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff gereinigt, $= C_4H_7$ (87,3 Kohlenstoff, 12,7 Wasserstoff), bei 46° schmelzend und bei 36° erstarrend, über 320° siedend und unzersetzt destillirend. Durch Einwirkung von Brom oder Chlor bilden sich Substitutionsproducte $= C_{40}H_{69}Br$ und $C_{40}H_{68}Br_2$; $C_{40}H_{68}Cl_2$ und $C_{40}H_{66}Cl_4$. Hell ⁷⁾ fand, dass der rohe Fichtelit bei 45° schmilzt, und besonders wenn über den Schmelzpunkt erhitzt, erst nach längerer Zeit erstarrt; bei Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich zuerst lange säulenförmige Krystalle eines Kohlenwasserstoffs ab, nach der Analyse 86,9 Kohlenstoff und 13,2 Wasserstoff enthaltend, entsprechend der empirischen Formel $C_{12}H_{22}$, bei 46° schmelzend und über 350° unzersetzt destillirend. — Aus der Mutterlauge dieses Kohlenwasserstoffs scheiden sich beim Verdunsten neben den säulenförmigen Krystallen noch glimmerartige Blättchen eines Kohlenwasserstoffs ab (wie es scheint Reten), welche bei 97° bis 99° schmelzen (Schmelzpunkt des Retens $= 99^\circ$), wobei

¹⁾ Arch. Pharm. [2] 109, S. 219. — ²⁾ Phil. Mag. 1841, S. 397. — ³⁾ Compt. rend. 59, p. 911. — ⁴⁾ Rep. chim. appl. I, p. 425. — ⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 37, S. 304. — ⁶⁾ Ebend. 103, S. 236. — ⁷⁾ Privatmittheilung.

zuletzt ein brauner harzartiger nach Vanillin riechender Körper bleibt. Nach Schmidt¹⁾ findet sich in den Torfmooren neben Fichtelit auch Reten.

Schrötter²⁾ untersuchte einen auch aus dem Torflager bei Redwitz stammenden Fichtelit, der theilweise bei 39^o schmolz, wobei Krystalle zurückblieben, die selbst bei 100^o noch nicht geschmolzen waren; durch Behandeln mit Aether erhielt er daraus weisse Krystalle, die erst gegen 160^o schmelzen (79,7 Kohlenstoff, 11,0 Wasserstoff und 9,3 Sauerstoff), ferner einen flüssigen Kohlenwasserstoff (88,5 Kohlenstoff und 11,3 Wasserstoff), den er für isomer mit Fichtelit hält und daher flüssigen Fichtelit nennt, und ein rothbraunes schmieriges Harz. *Kt. Fg.*

Fichtenholz, Fichtenöl u. s. w. s. Pinus.

Fichtenzucker syn. Pinit.

Ficinit von Bodenmais in Bayern, klinorhombische, dunkelgrüne bis grünlich-braune, mit Pyrrhotin verwachsene, wachsglänzende Krystalle, nach einer Richtung vollkommen spaltbar, perlmutterglänzend auf den Spaltungsflächen, auch derb, enthält nach Ficinus³⁾ 58,85 Eisenoxydul, 6,82 Manganoxydul, 0,17 Kalkerde, 0,17 Kieselsäure, 12,82 Phosphorsäure, 4,07 Schwefelsäure, 16,87 Wasser. *Kt.*

Ficus. Die harzige Ausschwitzung von *F. rubiginosa* enthält Sycoretin und den Essigsäureester des Sycocerylalkohols (s. d. Art.).

Fieldit von der Grube Altar, 30 Leguas von Coquimbo in Chile, in Quarz mit Tetraëdrit, Pyrit und Sphalerit, derb, grünlichgrau, ins Rothe spielend, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat rothen Strich und geringe Härte. F. Field⁴⁾ fand 20,28 Antimon, 3,91 Arsen, 30,35 Schwefel, 36,72 Kupfer, 0,07 Silber, 7,26 Zink, 1,23 Eisen, 0,03 Gold. *Kt.*

Filixgerbsäure s. Bd. I, S. 825.

Filixmelisinsäure, Filixpelosinsäure⁵⁾ nennt Luck amorphe Produkte, welche er durch Einwirkung von Kalilauge oder von weingeistigem Ammoniak auf Filixsäure erhielt. Aus der Filixmelisinsäure wird durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure Filixmelisinschwefelsäure dargestellt, deren Barytsalz mennigroth und in Wasser leicht löslich ist.

Filixolinsäure syn. Filixwurzelöl.

Filixroth, Filixsäure s. Bd. I, S. 824 und 825.

Filixwurzelöl s. Farnkrautwurzel.

Filtriren. Das Filtriren hat den Zweck, Flüssigkeiten von darin aufgeschwemmten Theilen zu trennen, seltener (z. B. beim Filtriren des Zuckersaftes durch Knochenkohle) die Lösungen zugleich zu entfärben. Abgesehen von der Filtration des Wassers¹⁾ durch Sand u. dgl. (s. Wasser) geschieht die Trennung der suspendirten Stoffe im Fabrikbetriebe meist durch dichte Gewebe oder durch Filz in den bekannten Filterpressen²⁾, im Laboratorium aber mit wenigen Ausnahmen durch Papier.

Gutes Filtrirpapier soll möglichst rein sein, auch feine Niederschläge zurückhalten und schnell filtriren. Als das beste Filtrirpapier wird noch immer das mit dem Wasserzeichen „Munktel“ versehene, sogenannte schwedische angesehen. Wie Fresenius³⁾ hervorhebt, hinterlässt dasselbe jedoch 0,3 Proc. Asche, bestehend

¹⁾ N. Arch. Pharm. (1875) 6, S. 538. — ²⁾ Pogg. Ann. 59, S. 54. — ³⁾ Bernhardt, Wörterb. d. Naturg. 4, S. 574. — ⁴⁾ Qu. J. chem. Soc. 4, p. 332. — ⁵⁾ Jahrb. pr. Pharm. 22, S. 139, 153.

Filtriren: ¹⁾ Dingl. pol. J. 228, S. 421. — ²⁾ Ebend. 181, S. 108; 182, S. 264; 185, S. 189. — ³⁾ Fresenius, Quant. Analyse S. 88, 89; Zeitschr. anal. Chem. 1873, S. 148. — ⁴⁾ Chem. News 37, p. 149. — ⁵⁾ Dingl. pol. J. 216, S. 445. — ⁶⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 82. — ⁷⁾ Dingl. pol. J. 225, S. 162. — ⁸⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1874, S. 146. — ⁹⁾ Ann. Ch. Pharm. 171, S. 135. — ¹⁰⁾ Americ. Chem. 5, p. 397. — ¹¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1875, S. 77. — ¹²⁾ Ebend. 1875, S. 308. — ¹³⁾ Ebend. 1863, S. 359. — ¹⁴⁾ Ebend. 1864, S. 47. — ¹⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 148, S. 269. — ¹⁶⁾ Ebend. 176, S. 327. — ¹⁷⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 1871; Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 177. — ¹⁸⁾ Dingl. pol. J. 221, S. 135; 225, S. 105. — ¹⁹⁾ Ebend. 221, S. 347. — ²⁰⁾ Pharm. J. Trans. 1871, p. 881. — ²¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 154; 1875, S. 312. — ²²⁾ Ebend. 1868, S. 84. — ²³⁾ Ebend. 1872, S. 184. — ²⁴⁾ Dingl. pol. J. 206, S. 243. — ²⁵⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1874, S. 44. — ²⁶⁾ Dingl. pol. J. 201, S. 467. — ²⁷⁾ Williamson, Chem. Manipul. München 1860, S. 137.

aus 63,23 Kieselsäure, 12,83 Kalk, 6,21 Magnesia, 2,94 Thonerde und 13,92 Eisen-oxyd, und giebt an Säuren Spuren von Eisen, Kalk und Magnesia ab. Mohr bestätigt das Vorhandensein dieser Unreinigkeiten und macht auf die geringe Festigkeit den deutschen Papieren gegenüber aufmerksam. In neuerer Zeit liefern namentlich Schleicher und Schüll in Düren gutes Filtrirpapier, doch ist auch dieses nicht chemisch rein. Bei genauen Arbeiten muss das Filtrirpapier daher stets mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen werden. Austen⁴⁾ schlägt vor, es dann noch mit einem Gemisch aus 30 ccm concentrirter Salzsäure, 15 ccm käuflicher Fluorwasserstoffsäure und 500 ccm Wasser ausziehen und gut auszuwaschen. Ein so behandeltes Filter soll keine wägbare Aschenmenge geben.

Beim Gebrauche wird aus dem Filtrirpapier ein kreisförmiges Stück ausgeschnitten (häufig nach einer Schablone von Blech oder Pappe, zweckmässig nach den Mohr'schen Schablonen³⁾, dieses wird auf einen Viertelkreis zusammengefaltet, dann wird das obere Blatt abgehoben, so dass sich der gebildete Hohlkegel glatt an die unter 60° geneigten Trichterwandungen anlegt. Stolba⁵⁾ verwendet halbkreisförmige an der einen Seite gefaltete Filter, die im Trichter nur eine einfache Papierschicht bilden.

Gefaltete Filter²⁷⁾ werden nur angewendet, wenn ohne Rücksicht auf das Auswaschen des unlöslichen Rückstandes die Flüssigkeit rasch filtriren soll.

Beim Filtriren giesst man die Flüssigkeit immer an einem Glasstabe herunter an den Rand des mit reinem Wasser befeuchteten Filters. Wo es angeht empfiehlt es sich Niederschläge zuerst ganz absetzen zu lassen, danach die Flüssigkeit vorsichtig abzugiessen und erst dann den Niederschlag selbst auf das Filter zu bringen, um so ein rasches Verstopfen desselben zu verhüten.

Carmichael⁶⁾ verwendet zu gleichem Zwecke ein heberförmig gebogenes Glasrohr, an dessen Ende sich eine platt gedrückte Kugel mit vielen feinen Oeffnungen befindet, taucht diese mit einer Scheibe Filtrirpapier bedeckt in die betreffenden Fällungsgefässe und saugt die Flüssigkeit ab. Da die Papierscheiben leicht abfallen, so befestigt Zulkowsky⁷⁾ ein cylindrisches Gläschen mit eingezätzten gitterartig angeordneten 1 mm breiten Canälen und feinen Durchbohrungen, welches mit Filtrirpapier fest umwickelt wird an das Ende des Heberrohres, und saugt hierdurch die Flüssigkeit ab, ohne den Niederschlag aufzurühren. Frühling und Schulz⁸⁾ verwenden in derselben Weise ein mit einer Filzplatte verschlossenes Heberrohr.

Fig. 3.



Fig. 4.



Um beim Filtriren heisser Flüssigkeiten die Abkühlung zu verhüten, setzt man den Glastrichter in einen Plantamour'schen Blechtrichter mit doppelten

Fig. 5.

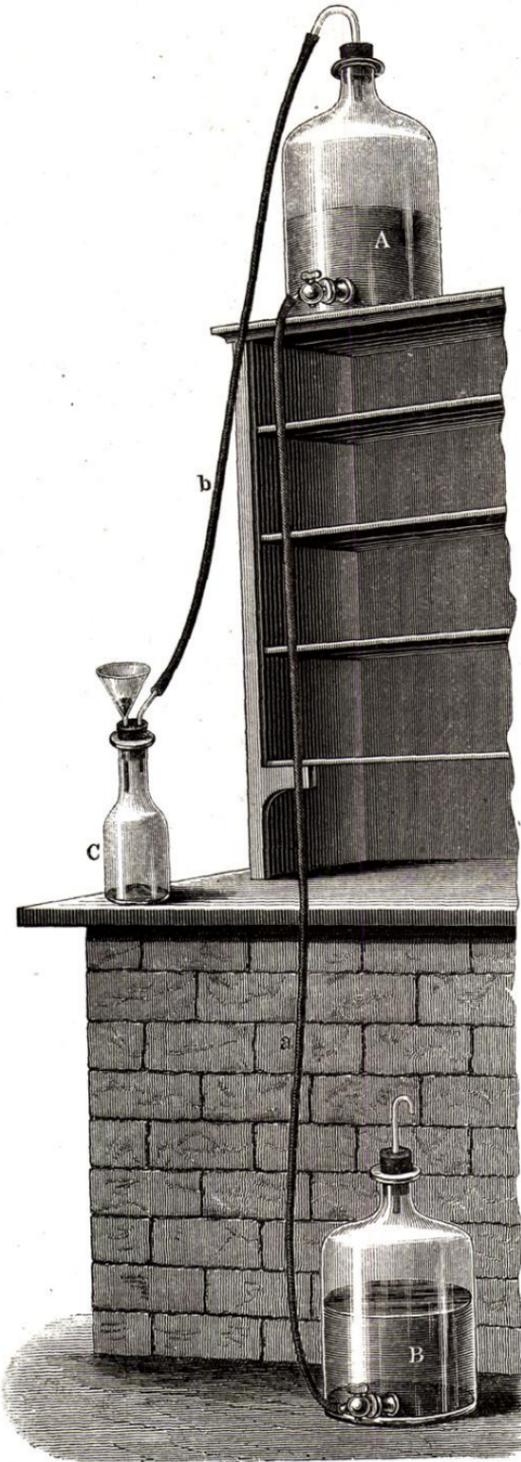
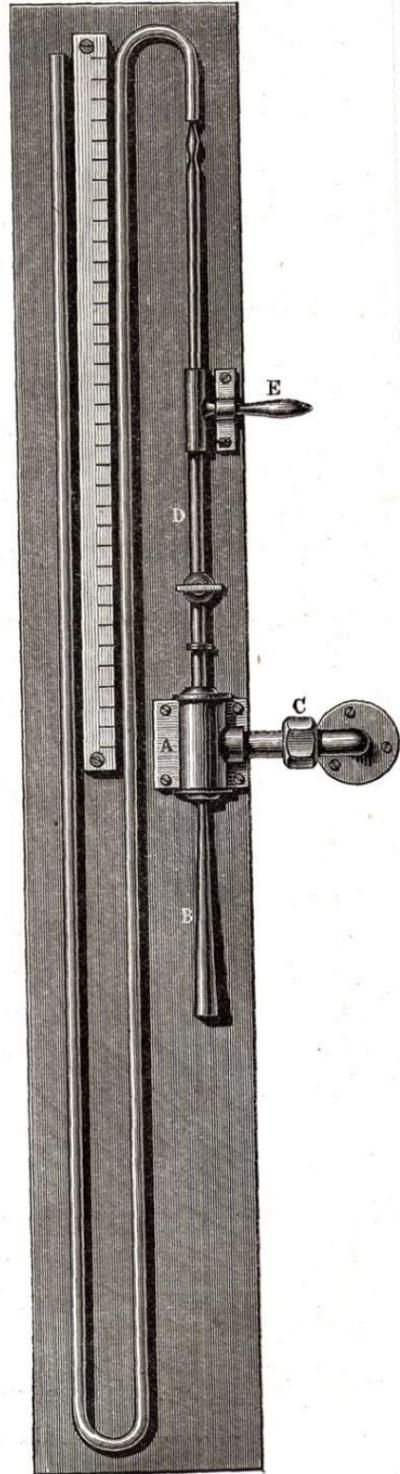


Fig. 6.



Wandungen, deren Zwischenräume mit kochendem Wasser gefüllt sind. Horvath⁹⁾ umwickelt den betreffenden Glastrichter einfach mit einer 1 cm weiten Bleiröhre und leitet durch diese Wasserdampf hindurch, während Bolton¹⁰⁾ den Trichter mittelst eines Kautschukschlauches in einen grösseren Trichter befestigt, den Zwischenraum mit heissem Wasser füllt und dieses durch Einleiten von Wasserdampf kochend erhält.

Fleitmann¹¹⁾ findet, dass ein doppeltes Filter fast doppelt so rasch filtrirt als ein einfaches. Er empfiehlt daher bei quantitativen Analysen ein oberes dünnes Filter von schwedischem Papier mit darunter liegendem dickeren Filter von Wollpapier anzuwenden. Hempel¹²⁾ erreicht ein rascheres Filtriren durch Anwendung eines Trichters mit eingezätzten bis zur Spitze laufenden Linien.

Eine weit grössere Beschleunigung der Filtration erreicht man durch Absaugen. Weil¹³⁾ empfiehlt den in Fig. 3 (S. 253) abgebildeten Apparat. Durch Saugen an *c* wird die Flüssigkeit beliebig nach *A* gehoben und dadurch ein luftverdünnter Raum hergestellt. Man legt passend zunächst ein kleines Filter *a*, dann das grosse gut anschliessende Filter *b* in den Trichter, um ein Zerreißen des Papierses zu verhüten. Einfacher noch ist das von Piccard¹⁴⁾ empfohlene und in Fig. 4 (S. 253) abgebildete Glasrohr mit Schlinge. Bunsen¹⁵⁾ legt zur Verstärkung des Filters einen kleinen Conus aus Platinblech unten in den Trichter, setzt diesen mittelst doppelt durchbohrten Gummistopfens auf eine starke Flasche und saugt aus der anderen Durchbohrung die Luft ab (vgl. Bd. I, S. 915). Gewöhnlich genügt hierzu die in Fig. 5 abgebildete Vorrichtung. Die Flasche *C* mit dem aufgesetzten Filter wird durch den Schlauch *b* mit der Flasche *A* verbunden; je höher diese über *B* steht, um so grösser ist natürlich die Luftverdünnung in *C*, um so mehr wird auch die Filtration beschleunigt. Für besonders schwer zu filtrirende Flüssigkeiten wird das Vacuum in *C* passend durch eine Wasserluftpumpe hergestellt.

Fig. 7.

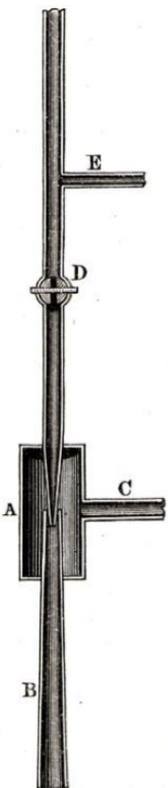


Fig. 8.

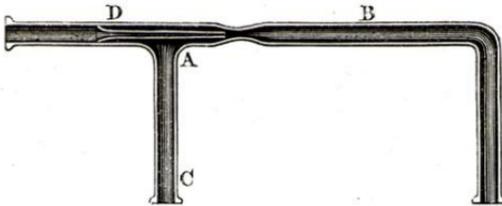


Fig. 9.

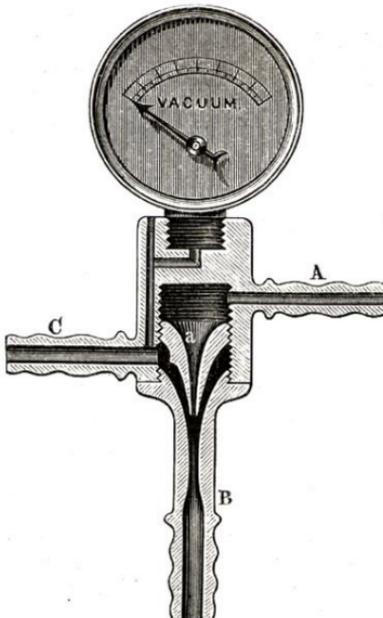


Fig. 10.



Die bereits Bd. I, S. 832 beschriebene Bunsen'sche Pumpe zeichnet sich durch sehr geringen Wasserverbrauch aus, hat aber den Nachtheil, dass das 10 m lange Bleirohr entweder in einen hinreichend tiefen Brunnen oder ein Versenkloch abgeleitet werden, oder dass man die Pumpe selbst auf dem Hausboden anbringen muss. Die von Arzberger und Zulkowsky¹⁶⁾ ganz aus Messing hergestellte Pumpe erfordert ein solches Gefälle nicht, sondern nur einen unter Druck austretenden Wasserstrahl. Das Wasser tritt aus der Wasserleitung *C* (Fig. 6, S. 254) in das Gefäss *A* und fliesst durch das unten erweiterte Rohr *B* ab. Wie der Durchschnitt Fig. 7 (S. 255) zeigt, tritt das unten zur Spitze ausgezogene Rohr *D* 1 bis 1,5 mm tief in das Rohr *B* hinein, der entweichende Wasserstrahl wirkt demnach kräftig saugend und nimmt die Luft in einzelnen Bläschen mit sich fort. Das Seitenrohr *E* führt zu dem auszupumpenden Gefässe, während die gerade Verlängerung des Rohres *D* mit dem Manometer verbunden ist.

Aehnlich sind die von Schorer und die von C. Bulk¹⁷⁾ angegebenen Pumpen, welche letztere Fig. 8 zeigt. Der durch *C* eingeführte Wasserstrahl saugt bei *A* aus dem zur Spitze ausgezogenen Rohre *D* die Luft und entweicht durch *B*.

Handlicher und noch mehr die scharfen Biegungen der Arzberger'schen Pumpe vermeidend ist der von H. Fischer¹⁸⁾ angegebene Apparat (Fig. 9). Das Wasser tritt durch *A* ein, strömt durch die enge Düse *a*, reisst die durch *C* eintretende Luft mit sich fort und fliesst durch das oben verengte Rohr *B* ab. Die drei Rohrmündungen werden durch Gummischläuche mit den entsprechenden Leitungen verbunden, der ganze Apparat wird in ein Stativ eingeklemmt, kann daher auf jedem Tisch verwendet werden, der mit Wasserzufluss und Ableitung versehen ist. Um bei etwaigen Druckschwankungen ein Zurücksaugen des Wassers in das Vacuum zu verhüten, wird bei *C* ein selbstthätiges Kugelventil eingeschaltet. Statt des Manometers ist ein nur 50 mm grosses Vacuummeter aufgeschraubt.

Leube¹⁹⁾ empfiehlt gleichzeitiges Absaugen und Durchpressen. Um hierbei ein Zerreißen des Filters zu verhüten, will Tichborne²⁰⁾ durch Pergamentpapier filtriren.

Für manche Zwecke ist das in Fig. 10 abgebildete Filter von Fresenius²¹⁾ zu empfehlen, welches bei *a* langfaserigen Asbest enthält; ähnlich ist das Filter von Gibbs und Taylor²²⁾. Dahlen²³⁾ verbindet diese Filter mit Heber. Weiskopf²⁴⁾ empfiehlt statt des Asbestes gefilzte Glasfäden, die sich nach Fresenius²⁵⁾ gut bewährt haben; Munroe²⁶⁾ kleine Hohlkegel aus gebranntem Thon. *F. F.*

Filzasbest ist Serpentinast, dessen Fasern unregelmässig verwachsen sind.

Finbo-Tantalit ist Zinnsäure haltiger Tantalit von Finbo in Schweden.

Fingerhutbitter s. Digitalin (s. Bd. II, S. 981).

Fiorit ist Sinteropal von Santa Fiora in Italien.

Firniss. Indier und Chinesen haben schon seit undenklichen Zeiten Firnisse und zwar namentlich das halbfüssige Harz von *Aylanthus glandulosa* gebraucht. Den alten Griechen war der Firniss noch unbekannt, und nach Plinius hat zuerst Apelles Firniss angewendet.

Firnisse sind im Allgemeinen besonders zubereitete leicht trocknende Oele oder Lösungen von Harzen, welche an der Luft eintrocknen und auf der Oberfläche der damit überzogenen Körper eine dünne mehr oder weniger glänzende Schicht bilden, die den Einflüssen der Luft und der Feuchtigkeit möglichst lange widersteht. Der am häufigsten angewendete Leinölfirniss wird dadurch gewonnen, dass möglichst altes, abgelagertes Leinöl für sich oder mit Bleioxyd, Manganverbindungen u. dgl. gekocht wird (s. Leinöl). Zur Herstellung der Buchdrucker-schwärze¹⁾ nimmt man besonders stark eingekochten Leinölfirniss (seltener — seines starken Geruches wegen — Hanfölirniss oder wohl gar Theer), der so zähe sein muss, dass ein Tropfen desselben zwischen den Fingern sich zu einem Faden von 3 bis 5 cm Länge ausziehen lässt ohne zu zerreißen, oft nach dem Vorschlage von Savagé versetzt mit Seife, auch wohl mit Harz.

Die übrigen Firnisse, auch Lacke genannt, sind Lösungen von Asphalt, Benzoë, Bernstein, Colophonium, Copal, Dammar, Elemi, Mastix, Sandarach, Schellack und Terpentin in Weingeist, seltener in Aether, oder Holzgeist, Chloroform, in Terpen-tinöl, in leicht flüchtigem Erdöl oder Steinkohlentheeröl, oder aber in fettem Oel-

Firniss: ¹⁾ On the preparat. of printingink (London 1832). — ²⁾ Dingl. pol. J. 112, S. 216. — ³⁾ Ebend. 149, S. 468. — ⁴⁾ Ebend. 133, S. 313; 151, S. 78. — ⁵⁾ Ebend. 156, S. 465. — ⁶⁾ Ebend. 171, S. 236. — ⁷⁾ Ebend. 40, S. 76; 157, S. 459. — ⁸⁾ Muspratt's Chem. 2, S. 1609.

firniss, gewöhnlich von Leinöl, seltener von Mohnöl und Nussöl. Die weingeistigen Firnisse trocknen sehr rasch, geben jedoch einen weniger haltbaren spröderen Ueberzug als Terpentinölfirnisse, die aber an Haltbarkeit noch weit übertroffen werden von den mit Leinöl hergestellten Lackfirnissen (s. Leinöl).

Zur Herstellung der weingeistigen Firnisse werden die fein gepulverten, und um das Zusammenballen zu verhüten passend mit grobem Glaspulver gemischten Harze mit starkem Alkohol übergossen und unter öfterem Umschütteln in der Kälte oder durch Erwärmen auf dem Wasserbad, oder durch Erhitzen in einem Destillirapparate am besten mit Rückflusskühler gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch Absetzenlassen geklärt, oder durch Papier oder besser durch Baumwolle filtrirt. Die Terpentinölfirnisse werden in derselben Weise dargestellt.

Von den mit flüchtigen Lösungsmitteln hergestellten Firnissen zu bestimmten Zwecken mögen hier nur folgende erwähnt werden. Für Tischlerpolitur empfiehlt Varrentrapp²⁾ eine alkoholische Lösung von Sandarach, Mastix und Terpentin, Perdrir³⁾ Schellack und Kleber. Als Goldlack für Leder verwendet man eine Lösung von Fuchsin in weingeistigem Schellackfirniss; für Photographien eine Lösung von Bernstein in Chloroform⁴⁾. Zum Ueberziehen von Zeichnungen u. dgl. löst man nach Bolley⁵⁾ in Schwefelkohlenstoff aufgequollenen Kautschuk in leichtem Steinkohlentheeröl, oder wendet auch wohl Colloidium⁶⁾ an; für Metalle nimmt man Lösungen von Wachs⁷⁾ oder von Guttapercha, Colophonium oder Schellack in Steinkohlentheeröl; häufige Anwendung findet der Dammarfirniss, eine Lösung von 1 Thl. Dammarharz in etwa 2 Thln. Terpentinöl, oder in einem Gemenge von 1 Thl. Terpentinöl und 1 Thl. Petroleumnaphta. F. F.

Fischaugenstein syn. Apophyllit.

Fischbein. Auf dem Oberkiefer der Walfische, der Balaenopteren und verwandter Cetaceen sind die Zähne durch eigenthümliche Horngebilde: die sogenannten Barten, gemeinhin als Fischbein bezeichnet, ersetzt. In ihrem äusseren Ansehen und ihren physikalischen Charakteren gleichen sie weichem Horn, und werden in der That zu dem Horngewebe (s. d.) gezählt. Nach den Untersuchungen von Mulder, Donders und van Kerkhoff¹⁾ bestehen sie aus plattgedrückten, in zwei Richtungen mit einander verbundenen Zellen. In der Längsrichtung der Barten verlaufen Markcanäle, welche gruppenweise beisammen liegen; jeder Canal ist von einem System concentrischer Hüllen umschlossen. Diese bilden die eigentliche schwarze Fischbeinmasse. Solche Gruppen liegen dann in der grauen Hauptmasse, welche aus geschichteten, der Oberfläche parallel laufenden Platten besteht. Kaltes und warmes Wasser hat keine Einwirkung auf das Fischbein, Aetzkali löst es bis auf die Hornzellen, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser sichtbar werden, Alkohol und Aether ziehen daraus 3 bis 4 Proc., grösstentheils aus Fett bestehender Stoffe aus, concentrirte Essigsäure verwandelt das Fischbein in eine Gallerte, die sich bei weiterer Behandlung damit völlig löst. In der Lösung ist dann das Mulder'sche Proteïnbioxyd, ein dem Mucin und Pyin nahestehendes Albuminoïd enthalten. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Fischbein allmählig in eine schleimige Masse, in welcher die Zellmembranen noch deutlich zu erkennen sind, concentrirte Salpetersäure färbt es gelb und liefert bei längerer Einwirkung Xanthoproteïnsäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit dem Geruche gebrannten Horns und liefert etwa 1,1 Proc. Asche. Nach den Analysen von van Kerkhoff enthält es in 100 Thln.: Kohlenstoff 51,86, Wasserstoff 6,87, Stickstoff 15,70, Sauerstoff 21,97, Schwefel 3,60 Proc. Auch v. Bibra²⁾ fand darin 3,44 Proc. Schwefel. Im Epithelium der Walfischbarten fand v. Gorup-Besanez³⁾: Kohlenstoff 51,53, Wasserstoff 7,03, Stickstoff 16,64, Sauerstoff 22,32, Schwefel 2,48 Proc. G.-B.

Fischerit auf Kluffflächen in Sandstein und Thoneisenstein bei Nischne-Tagilsk am Ural, aufgewachsene kleine Krystalle, orthorhombisch, $\infty P 118^{\circ} 32'$ mit den Längs- und Basisflächen und $\infty P2$; gras- bis spangrün, glasglänzend, durchsichtig, spröde, hat $H. = 5,0$ und specif. Gew. = 2,46. Im Kolben trübe und weiss werdend giebt er brenzliches Wasser, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, wird mit Kobaltsclution gebläut blau; in concentrirter Schwefelsäure löslich. R. Hermann⁴⁾ fand 29,03 Phosphorsäure, 38,47 Thonerde, 27,50 Wasser, 1,20 Eisen- und Manganoxydul, 0,80 Kupferoxyd und 3,0 phosphorsaure Kalkerde und Gangart. Kt.

Fischbein: 1) Mulder, Vers. einer allgem. physiol. Chem. Braunsch. 1844 bis 1851. S. 542 bis 581. — 2) Ann. Ch. Pharm. 96, S. 289. — 3) Ann. Ch. Pharm. 61, S. 49. *) J. pr. Chem. 33, S. 285.

Fischer'sches Salz syn. salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali, s. unter Kobalt, Erkennung und unter Salpetrigsaure Salze.

Fischleim syn. Hausenblase.

Fischöl syn. Thran.

Fischschuppen. Dieselben gehören histiologisch zwar nicht dem eigentlichen Knochengewebe an, schliessen sich demselben aber am nächsten an, namentlich auch deshalb, weil sie durch ihre Vergrößerungen und Umwandlungen in echte Knochen, oder auch wohl in Zähne übergehen können. Leydig unterscheidet 1) Schuppen von homogener Beschaffenheit, durch Verschmelzung von Concretionen entstanden; 2) knöcherne Bildungen der Lederhaut: Hautknochen. Hierher gehören die Schuppen der Ganoiden, die Stacheln des Cottus, der Rochen und Haie; endlich die Stützen der sogenannten Schleimcanäle. Chemisch betrachtet können die Fischschuppen als Knochen mit einer grösseren Menge organischer Substanz angesehen werden; einige sind auch wohl den Knochen gleich zusammengesetzt. Eine Analyse der Hechtschuppen von Brummerstädt¹⁾ ergab: Calciumphosphat 34,074, Magnesiumphosphat 0,557, Calciumcarbonat 3,777, Magnesiumcarbonat 1,060, Knorpelsubstanz 60,532 Proc. Ausserdem fand er Spuren von Fluor. Da Brummerstädt die Knorpelsubstanz als Chondrogen bezeichnet, so muss man annehmen, dass die Fischschuppen beim Kochen mit Wasser nicht Glutin, sondern Chondrin geben. Dass man durch Kochen von Fischschuppen mit Wasser, nachdem daraus durch Digestion mit Salzsäure die Knochenerde entfernt ist, Leim gewinnen kann, ist seit lange bekannt²⁾. Der irisirende Metallglanz mancher Fischschuppen scheint von Interferenzfarben herzuführen.

Die aus den Schuppen von Weissfischen dargestellten, in der sogenannten Perlenessenz befindlichen und in Paris zur Fabrikation künstlicher Perlen benutzten irisirenden Krystalle bestehen nach den Untersuchungen von Barreswil³⁾ und jenen von C. Voit⁴⁾ aus Guanin-Kalk.

Die Schuppen der Schlangen und Amphibien sind von denen der Fische wesentlich verschieden und gehören histiologisch wie chemisch zu den Epithelialgebilden.

G.-B.

Fisetholz. Fustikhholz. Junger Fustik. Ungarisches Gelbholz. Das von Rinde und Splint befreite Kernholz des Perückenbaumes (*Rhus Cotinus* L.), welches in aussen bräunlichen innen gelbgrünen Aesten und Knüppeln aus Ungarn, Italien, der Levante u. s. w. in den Handel kommt. Die wässrige Abkochung ist im durchfallenden Licht gelb, im reflectirten Licht gelbroth; sie enthält Gerbstoff und wahrscheinlich mehrere Farbstoffe; die Abkochung wird durch Leimlösung und Eisenvitriol gefällt; durch Alaun und Zinnchlorür wird ihre Farbe erhöht; Ammoniak fällt aus der Alaun haltenden Abkochung einen rothgelben Lack. Essigsaures Blei und Kupfer geben in der wässrigen Abkochung rothe oder rothbraune Niederschläge. Charakteristisch ist es, dass Natronlauge wie concentrirte Salzsäure das Holz roth färben.

Kochender Weingeist oder Essigsäure entziehen die Farbstoffe dem Holze vollständiger als Wasser. Preisser⁵⁾ giebt an, aus dem Holze einen Farbstoff abgeschieden zu haben, welcher nach Zersetzung der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff in kleinen gelblichen Krystallen sich abscheidet; er nennt diesen Körper Fustin; in Lösung färbt es sich an der Luft rasch gelb, und bildet Fustein. Diese beiden Körper sind nicht näher untersucht.

Chevreul stellte aus Fisetholz einen gelben in Nadeln krystallisirenden Farbstoff dar, den er Fisetin oder Fisetinsäure nannte, und einen rothen nicht näher untersuchten Farbstoff. Das Fisetin ist nach Bolley und Mylius⁶⁾ identisch mit Quercetin, doch unterscheidet es sich von diesem dadurch, dass die wässrige Lösung durch Alkali schnell roth wird, und mit Zinnchlorür versetzt eine rothgelbe, nicht eine weingelbe Fällung bildet. Nach Koch⁷⁾ hat das ganz reine Fisetin die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$, unterscheidet sich also von Quercetin ($C_{27}H_{18}O_{12}$) wesentlich durch die Zusammensetzung, steht aber der Quercetinsäure ($C_{15}H_{10}O_7$) in dieser Beziehung nahe. Mit Chloracetyl behandelt, bildet sich Pentacetyl-Fisetin $C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_6$.

Beim Schmelzen von Fisetin mit Kalihydrat wurden eine geringe Menge weisser Nadeln erhalten, die ähnliches Verhalten wie Quercetinsäure zeigen.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 95, S. 375. — ²⁾ Journ. des connaissances usuelles. Oct. 1833, p. 203. — ³⁾ Compt. rend. 53, p. 246. — ⁴⁾ Zeitschr. f. wissensch. Zoologie. 15, S. 515. — ⁵⁾ J. pr. Chem. 32, S. 161. — ⁶⁾ Schweigg. pol. Zeitschr. 9, S. 22. — ⁷⁾ Dt. Chem. Ges. 1872, S. 285.

In der Färberei wird Fisetholz wie anderes Gelbholz verwendet; die rothe Färbung, welche es beim Befeuchten mit Natronlauge wie mit Salzsäure zeigt, ist für dieses Gelbholz charakteristisch.

Fig.

Fixe Luft nannte Black die Kohlensäure, weil sie von den Alkalien gebunden, „fixirt“ wird.

Flachsstein ist Serpentinbest.

Flamme*) ist ein bis zum Selbstleuchten erhitzter Gasstrom. Feste oder flüssige beim Erhitzen nicht flüchtige Stoffe können bei genügender Wärmezufuhr nur erglühen, gasförmige, sowie solche feste und flüssige Körper, welche bei der zum Entzünden nöthigen Temperatur sich in Dampf verwandeln oder Gase und Dämpfe austossen, sind fähig die Erscheinung hervorzurufen, welche wir „Flamme“ nennen. Wir unterscheiden vom chemischen Standpunkte zwischen Flammen, die einem chemischen Vereinigungsprocess und solchen, welche einem Zersetzungsprocess ihr Dasein verdanken; in weitaus den meisten Fällen sind die Flammen das Resultat von Vereinigungs- (Verbrennungs-) processen und nur diejenigen Flammen, welche bei der Entzündung des Chlorstickstoffs, beim Erhitzen des Jodwasserstoffgases und in ähnlichen Fällen auftreten, gehören zur zweiten Klasse. Weiter ist zwischen massiven und mantelförmigen Flammen zu unterscheiden. Bei ersteren ist der ganze Flammenkörper durch und durch aus glühendem Gas gebildet, was nur geschehen kann, wenn an jedem Punkte die Wärmentwicklung und somit auch die Reaction stattfindet, also bei den Flammen der oben angeführten zweiten Klasse (Chlorstickstoff z. B.) und bei den Flammen explosiver Gemenge (Knallgas, Schiesspulver etc.). — Strömt jedoch ein Gas in eine Atmosphäre, mit welcher es sich unter Glüherscheinung vereinigt, wie dies bei den gewöhnlichen Verbrennungsvorgängen der Fall ist, so kann die Vereinigung nur in der Berührungsschicht, welche in Folge der Diffusion beider Gase eine gewisse Dicke besitzt, stattfinden und auch nur in dieser Schicht oder deren unmittelbaren Nähe können die Gase zum Leuchten erhitzt sein. Diese glühende Gasschicht besitzt annähernd die Gestalt eines Kegelmantels, dessen Inneres aus noch nicht erhitztem unverbranntem Gas besteht und frei ist von der die Atmosphäre bildenden Luftart. Schiesspulver in geeigneter Weise in das Innere einer solchen Flamme gebracht, entzündet sich nicht, brennender Phosphor erlöschet in der Flamme eines in der Luft brennenden Gases.

Da die Verbrennung in der Berührungzone erfolgt, so ist es für den Effect gleichgültig, welches Gas die Atmosphäre bildet und welches das in kleinerer Menge in jene einströmende ist. Mit geeigneten Vorrichtungen¹⁾ lässt sich daher auch Sauerstoff oder Luft in einer Wasserstoffatmosphäre oder im Leuchtgase verbrennen, ebenso auch Chlorgas in Wasserstoff und Wasserstoff im Chlorgase. Im

*) S. auch bei „Beleuchtung“ Bd. I, S. 999.

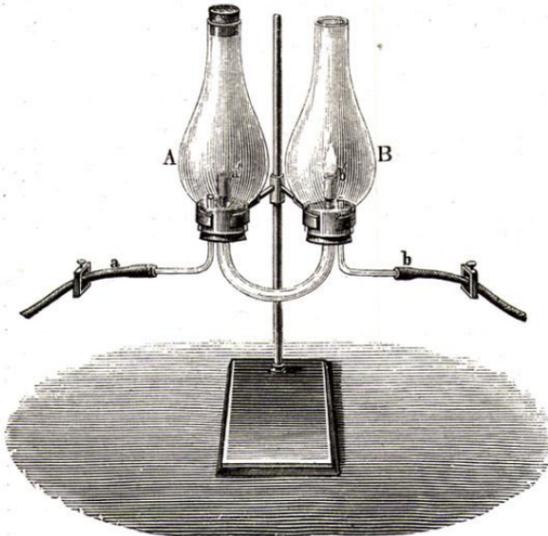
Flamme: ¹⁾ Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl. 1., 2, S. 14; Wartha, Dt. chem. Ges. 4, S. 91; Landolt, Dt. chem. Ges. 7, S. 1526; Heumann, Anleit. z. Experimentiren. Vieweg, Braunschweig 1876. — ²⁾ Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl. 1., 2, S. 14, 15. — ³⁾ Bunsen, Pogg. Ann. 131, S. 161; Sillimann, Wurtz u. A., Jahresber. d. Chem. 1870, S. 134; St. Claire-Deville, Compt. rend. 60, p. 884; 67, p. 1089; Merrick, Amer. Chemist 6, p. 201; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 152; A. W. Hofmann, Dt. chem. Ges. 7, S. 531; Rosetti, Gazz. Chim. ital. 7, p. 422; Dt. chem. Ges. 10, S. 2054; Pogg. Ann. Beibl. 2, S. 333; Chem. Centrabl. 1878, S. 497. — ⁴⁾ Bunsen (Flammenreactionen), Ann. Ch. Pharm. 138, S. 257. — ⁵⁾ Davy, Phil. Transact. 1817, p. 64, 75 u. f.; s. auch Morren, Ann. ch. phys. [4] 4, p. 305, 318. — ⁶⁾ Frankland, Pharm. J. Transact. [2] 9, p. 127; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 126; ferner Roy. Soc. Proc. 16, p. 419; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 135; Ann. ch. phys. [4] 16, p. 103; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 161; s. auch Artikel „Beleuchtung“ 1, S. 999. — ⁷⁾ Stein, Polyt. Centr. 28, S. 40, 302; J. pr. Chem. [2] 8, S. 401; [2] 9, S. 180. — ⁸⁾ Hirn, Ann. ch. phys. [4] 30, p. 319. — ⁹⁾ Heumann, Ann. Chem. 181, S. 129; 182, S. 1; 183, S. 102; 184, S. 206. — ¹⁰⁾ S. auch Soret, Compt. rend. 78, p. 1299. — ¹¹⁾ Knapp, J. pr. Chem. [2] 1, S. 425; s. auch Stein u. Wibel weiter unten. — ¹²⁾ Stein, J. pr. Chem. [2] 8, S. 401; [2] 9, S. 180. — ¹³⁾ Blochmann, Ann. Chem. 168, S. 355. — ¹⁴⁾ Wibel, Dt. chem. Ges. 8, S. 226. — ¹⁵⁾ Heumann, s. d. oben citirten Quellen. — ¹⁶⁾ Frankland, Roy. Soc. Proc. 11, p. 137, 366; Jahresber. d. Chem. 1861, S. 89; s. auch Artikel „Beleuchtung“ 1, S. 999. — ¹⁷⁾ Cailletet, Compt. rend. 80, p. 487. — ¹⁸⁾ Wartha, J. pr. Chem. [2] 14, S. 84. — ¹⁹⁾ St. Claire-Deville, Compt. rend. 67, p. 1089. — ²⁰⁾ Nippoldt, Jahresber. d. physikal. Ver. zu Frankf. a. M. 1874/75, S. 37; Jahresber. d. Chem. 1876, S. 137. — ²¹⁾ Dt. chem. Ges. 2, S. 418.

Gegensatz zu dem gewöhnlichen Falle, dass das Sauerstoffgas die Atmosphäre bildet, bezeichnet man häufig diejenigen Flammen, welche durch Verbrennen von Sauerstoff oder Sauerstoff entwickelnden Körpern (chlorsauren Salzen z. B.) in einer Wasserstoff- etc. Atmosphäre gebildet werden, als umgekehrte Flammen.

Um z. B. Sauerstoff gefahrlos in Wasserstoff zur Verbrennung zu bringen, hat man nur nöthig einen in der pneumatischen Wanne mit Wasserstoffgas gefüllten Glaszylinder mit der Oeffnung nach unten aus dem Wasser zu heben, das Gas anzuzünden und nun eine Glasröhre, aus welcher Sauerstoff in langsamem Strome austritt, von unten durch die Wasserstoffflamme hindurch in das Innere des Cylinders einzuführen. Beim Passiren der Wasserstoffflamme wird die Berührungsschicht des Sauerstoffstromes und des Wasserstoffs entzündet, und beim weiteren Eintauchen der Sauerstoffröhre in die Wasserstoffatmosphäre setzt sich der Vereinigungsprocess an der Mündung der Glasröhre von selbst weiter fort, so dass der Sauerstoffstrom in der Wasserstoffatmosphäre mit Flamme verbrennt. Statt die Entzündung durch eine bereits vorhandene Flamme zu übertragen, lässt sie sich auch mit Hülfe elektrischer Funken bewirken, welche über der Mündung der Sauerstoffröhre überspringen (Apparat von Kekulé²¹). Selbstverständlich darf dann das Sauerstoffgas nicht eher zugelassen werden, als bis der Funkenstrom in Thätigkeit ist; anderenfalls könnte gefährliche Explosion entstehen.

Eine gleichfalls zur Verbrennung verschiedenartiger Gase geeignete Vorrichtung ist in Fig. 11 abgebildet. Zwei weitbauchige Lampencylinder communiciren

Fig. 11.



durch eine mindestens 1 cm weite gebogene Glasröhre, welche durch die Stopfen hindurchführt, mit denen die Cylinder unten verschlossen sind. Damit die Ränder der Communicationsröhre durch die Flammenhitze oben nicht ausspringen, sind kurze Röhren aus zusammengerolltem Platinblech aufgesetzt. Tritt nun durch die Röhre a z. B. Leuchtgas in den oben durch einen Kork geschlossenen Cylinder A, so hat dasselbe keinen anderen Ausweg als die Röhrenöffnung b', an welcher es entzündet werden kann, nachdem der Cylinder B zu diesem Zweck entfernt wurde. Durch b lässt man jetzt Sauerstoff ausströmen und stülpt den Cylinder B auf den Stopfen. Der nun im Sauerstoff brennenden Leuchtgasflamme b' ertheilt man durch Regu-

lierung des Leuchtgasstromes eine Höhe von 2 bis 3 cm und nimmt dann den Stopfen weg, welcher den Cylinder A oben verschliesst. Dem Leuchtgas ist nun ein weiterer Ausweg geboten und in Folge seiner aufsteigenden Bewegung saugt es durch die Communicationsröhre das im Cylinder B befindliche Sauerstoffgas herüber; die Flamme bei b' schlüpft daher in der Röhre herab, stülpt sich um und nun brennt bei a' das in die Leuchtgasatmosphäre einströmende Sauerstoffgas.

Die so erhaltene „umgekehrte“ Flamme wird bedeutend grösser, wenn man den Stopfen nun auf die obere Oeffnung des Cylinders B setzt, um hier das Entweichen des Sauerstoffs zu verhindern, dessen Stromstärke dann durch einen Hahn regulirt werden muss. Will man Luft statt des Sauerstoffs benutzen, so ist der Cylinder B einfach wegzulassen. —

Die aufsteigende Richtung, welche die Flammen in der Regel zeigen, ist durch das geringe specif. Gewicht der erhitzten Gase bedingt; die Gestalt der Flamme hängt ab vom Querschnitt und der Geschwindigkeit des Gasstromes und ist modificirt durch den Einfluss der Diffusion. Weil das die Atmosphäre bildende Gas von aussen in den Gasstrom eindringt und zwar um so mehr, je längere Zeit derselbe der Diffusion ausgesetzt war, so muss der Querschnitt des unverbrannten Gasstromes nach oben hin immer kleiner werden: dies ist die Ursache der kegelförmigen Gestalt der Flamme. Ihre Grösse²⁾ hängt ausser von

der Menge des ausströmenden Gases noch von zahlreichen anderen Factoren wie Temperatur, Diffusionsgeschwindigkeit, Druck u. s. w. ab.

Die Flammentemperatur³⁾ richtet sich nach der Verbrennungswärme der Materialien, der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte und deren durch die Druckverhältnisse modificirten Dissociationstension.

Die Flammentemperatur muss stets höher sein wie die Entzündungstemperatur der brennbaren Gase; ist der Unterschied beider nicht erheblich, so vermag der geringste abkühlende Luftzug die Flamme auszulöschen. Durch Beimischung indifferenten Gase wie Stickstoff oder Kohlensäure zu dem brennbaren Gas oder der Atmosphäre wird die Flammentemperatur bedeutend erniedrigt und kann unter die Entzündungstemperatur herabsinken, so dass der Gasstrom nicht von selbst d. h. ohne äussere Wärmezufuhr fortzubrennen vermag. Ammoniak brennt z. B. in reinem Sauerstoff sehr gut, in Luft nur bei Berührung einer anderen Flamme. Wird brennendem Wasserstoff oder Leuchtgas so viel Kohlensäure beigemischt, dass die Flamme eben noch fortbrennt, bei dem geringsten Ueberschuss an Kohlensäure aber erlöscht, so besitzt die Flamme so niedrige Temperatur, dass sie kaum noch Papier zu entzündend vermag und ein in sie eingeführter Metalldraht durch seine wärmeentziehende Wirkung in weitem Umkreise die Flamme auslöscht, d. h. ein grosses Loch in dieselbe reißt (Heumann).

Das von den Flammen ausgestrahlte Licht ist ein sehr verschiedenartiges und durch die Natur der glühenden Stoffe bedingt, welche sich in der Flamme vorfinden (Flammenfärbung⁴⁾). Manche Flammen zeigen Linienpectren, manche continuirliche Spectren, doch finden sich auch Uebergänge. Im engeren Sinne bezeichnet man als „leuchtende“ Flammen häufig nur solche, welche annähernd weisses Licht aussenden.

Davy's⁵⁾ lange Zeit allgemein angenommene Theorie, wonach das helle Leuchten der Flammen durch in denselben staubförmig suspendirte feste Körper bedingt wäre, wogegen solche Flammen, welche nur gasförmige Stoffe enthalten, schwachleuchtend seien, wurde von Frankland⁶⁾ bestritten. Er fand, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd unter starkem Druck in Sauerstoff mit helleuchtender einer Kerze vergleichbarer Flamme brennen, und erinnerte daran, dass auch Arsen und Phosphor sehr helleuchtende Flammen liefern, obwohl diese keine festen Stoffe enthalten. Da somit dichte Dämpfe das Leuchten bedingen können, so verwarf Frankland die Ansicht Davy's, dass in den Kohlenwasserstoff-Leuchtflammen ausgeschiedener fester Kohlenstoff das Leuchten bewirke und stellte den Satz auf, das Leuchten sei hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich, durch dichte Kohlenwasserstoffdämpfe verursacht und der aus der Flamme abgeschiedene Russ sei ein condensirter Dampf, was indess Stein⁷⁾ bestritt. G. A. Hirn⁸⁾ schloss aus optischen Versuchen, dass in den leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen kein undurchsichtiger Staub enthalten sei, aber Heumann⁹⁾ brachte Gründe, welche jene optischen Versuche als nicht stichhaltig erscheinen lassen¹⁰⁾, und zeigte in experimenteller Weise, dass sich in der That fester undurchsichtiger Kohlenstaub in jenen Flammen findet.

Als wichtigste Beweismittel sind in dieser Beziehung folgende Beobachtungen hervorzuheben. Chlor, welches aus glühenden Kohlenwasserstoffen festen Kohlenstoff in Form von Russ abscheidet, ertheilt auch schwach- oder nichtleuchtenden Kohlenwasserstoffflammen bedeutende Leuchtkraft. Ein in die Leuchtflamme gehaltenes Stäbchen bedeckt sich (fast) nur an der unteren dem Gasstrom entgegenstehenden Fläche mit Russ, welcher also ähnlich den gegen einen Kugelfang abgeschossenen Kugeln an das Bewegungshinderniss anstösst, und demnach schon vorher in den unteren Theilen der Flamme existirt haben muss. Enthielte die den Stab rings umgebende Leuchtflamme den Russ als Dampf, so müsste dessen Condensation auch an der oberen Fläche des Stabes erfolgen. Ebenso wenig lässt sich Frankland's Annahme mit der Beobachtung in Uebereinstimmung bringen, dass auch an glühenden Flächen Berussung stattfindet. Das Entstehen fester Kohletheilchen inmitten einer Flamme lässt sich leicht sogar dem blossen Auge sichtbar machen, wenn man eine aus enger Oeffnung austretende leuchtende Gasflamme wider eine zweite Flamme oder eine glühende Metallfläche stossen lässt; die ausgeschiedenen Kohletheilchen prallen dann gegen einander und vereinigen sich zu grösseren Partikeln, so dass der Flammenmantel mit zahllosen glühenden Punkten erfüllt ist. Die leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen werfen im Sonnenlicht auch einen ebenso charakteristischen Schatten auf eine weisse Fläche, wie solche Flammen, welche notorisch undurchsichtige Stoffe enthalten, z. B. diejenige des brennenden Magnesiums, des mit Chromsäurechlorid beladenen Wasserstoffes u. a.

Wird Leuchtgas vor der Verbrennung hinreichend mit Luft gemischt, so ver-

liert die Flamme ihre Leuchtkraft, was der Davy'schen Theorie zufolge einer vollständigen Oxydation der Kohlenwasserstoffe ohne Abscheidung von Kohlenstoff zugeschrieben wurde; nachdem aber von verschiedenen Autoren¹¹⁾ gefunden wurde, dass Stickstoff, Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Wasserdampf und Schwefligsäureanhydrid gleichfalls entleuchtend wirken, suchten Stein¹²⁾ und Blochmann¹³⁾ dies durch die Verdünnung der Flammengase zu erklären, dagegen glaubte F. Wibel¹⁴⁾ die eintretende Abkühlung der Flamme als einzigen Entleuchtungsgrund ansehen zu müssen, da jene an sich blau brennenden Gasgemische sofort hellleuchtend brennen, wenn sie vor der Entzündung erhitzt werden. Diese Anschauung harmonirt indess nicht mit der höheren Temperatur der durch Luft entleuchteten Leuchtgasflamme; Heumann¹⁵⁾ unterscheidet deshalb, auf Experimente gestützt, drei verschiedene Entleuchtungsursachen: Wärmeentziehung, Verdünnung durch fremde Gase, wobei ein Gasgemisch entsteht, welches eine höhere Temperatur zur Abscheidung des Kohlenstoffs nöthig hat als der Kohlenwasserstoff allein — und sofortige Oxydation von allen in den Gasen enthaltenem Kohlenstoff durch übermässigen Sauerstoffzutritt.

Der Einfluss der Druckänderung auf die Leuchtkraft wurde von Frankland¹⁶⁾, Cailletet¹⁷⁾ und Wartha¹⁸⁾ studirt; während Erstere hierbei fanden, dass eine Kerzenflamme bei hohem Druck trüb und russend, bei niederem Druck aber schwachleuchtend wird, gelang es Wartha durch sehr bedeutende Druckverminderung die Flamme einer Stearinkerze völlig zu entleuchten. Da indess durch Druckveränderung auch die Flammentemperatur modificirt wird¹⁹⁾, so lässt sich der directe Einfluss der veränderten Dichtigkeit noch nicht mit Sicherheit feststellen.

Gestützt auf die seither bekannten Thatsachen suchte Nippoldt²⁰⁾ auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie eine Theorie des Leuchtens der Flammen aufzustellen, welche darauf führt, dass die Schwingungen der Moleküle um so rascher geschehen müssen, je mehr die lebendige Kraft gesteigert wird oder bei gleichbleibender lebendiger Kraft die Zwischenräume zwischen den Molekülen sich verringern wie dies bei der Comprimirung der brennenden Gase der Fall ist. Das Leuchten beginnt (zunächst mit rothem Licht), sobald sich die Schwingungszahl bis zu derjenigen der rothen Strahlen des Spectrums erhöht hat; bei noch grösserer Schwingungszahl wird gelbes und schliesslich weisses Licht emittirt.

Das Erlöschen einer Flamme wird ausser in Folge des Mangels eines der beiden Brennmaterialien (z. B. beim Zudrehen des Gashahnes oder bei Absperrung der Luft) auch dann eintreten, wenn durch irgend ein Mittel die Flammentemperatur unter die Entzündungstemperatur herabgedrückt wird. Dies geschieht z. B., wenn man das eine Brennmaterial durch indifferente Gase stark verdünnt, welche einen grossen Theil der Wärme in Beschlag nehmen; ebenso wirkt ein in die Flamme gehaltenes Netz aus Metalldraht, welches die hindurchstreichenden Gase unter ihre Entzündungstemperatur abkühlt und auslöscht (Davy'sche Grubenlampe). Obwohl eine rasche Erneuerung der Atmosphäre die Verbrennung beschleunigt und hierdurch die Flammentemperatur erhöht, so kann ein Uebermaass des Luftzuges auch schädlich wirken, indem er wie ein indifferentes Gas die Flamme abkühlt; ein allzu kräftiger Luftstrom wird noch ausserdem die Flamme von der ihr neue Nahrung zuführenden Quelle (dem Dochte oder Gasbrenner) losreissen, wodurch sie erlöschen muss. Die Möglichkeit eine Flamme auszublasen, findet in diesen Ursachen ihre Erklärung.

Hmn.

Flatterruss s. Russ unter Kohle.

Flattirfeuer nennt man die Vorfeuerung beim Gutbrennen des Porzellans.

Flaveanwasserstoffsäure s. unter Cyan (Bd. II, S. 858).

Flavequisetin s. unter Equisetum (S. 25).

Flavin *). Unter diesem Namen kommt ein aus der mit Schwefelsäure oder Soda behandelten Quercitronrinde dargestellter Farbstoff in den Handel, Quercitrin und Quercetin enthaltend.

Flavin von Laurent und Chancel syn. Diamidobenzophenon (s. Bd. I, S. 1149).

Flavindin und **Flavindinsäure**. Zersetzungsproducte des Indins (s. unter Indigo).

*) Rössig, J. pr. Chem. 71, S. 98; Bolley, Dingl. pol. J. 145, S. 134; Ott: Ann. Chem. 3, S. 208; Jahresber. d. Chem. 1872, S. 1078.

Flavindinschwefelsäure nennt Berzelius*) ein Zersetzungsproduct der Indigblauschwefelsäure durch Alkalien (s. unter Indigo).

Flavopurpurin)** nennen Schunck u. Römer ein durch Einwirkung von Kalilauge auf Anthraflavinsäure***) erhaltenes Product $C_{14}H_8O_6$, welches in goldgelben Nadeln krystallisirt, und sich in verdünnter Kalilauge mit rother, in Schwefelsäurehydrat mit rothbrauner Farbe löst.

Flechte, isländische s. *Cetraria* (Bd. II, S. 503).

Flechtenbitter ist unreine Cetrarsäure (Bd. II, S. 503).

Flechtengrün und **Flechtenstärke** s. unter *Cetraria* (Bd. II, S. 503).

Flechtenroth syn. Orcein.

Flechtensäuren sind die verschiedenen aus Flechten abgeschiedenen Säuren, wie Erythrinaure, Orsellsäure, Volpinsäure u. a. m. genannt. Fumarsäure ward wegen ihres Vorkommens in *Cetraria islandica* speciell als Flechtensäure bezeichnet.

Fleisch. Anatomisch betrachtet, enthält das Gewebe der gestreiften Muskeln, im gewöhnlichen Leben als Fleisch bezeichnet, constant andere Gewebe mehr oder weniger innig beigemengt, nämlich Nerven, Gefäße, Bindegewebe und elastisches Gewebe, dann Fettzellgewebe und freies Fett, woraus sich ohne Weiteres ergibt, dass die chemischen Bestandtheile des Fleisches als Ganzes betrachtet, zum Theil dem eigenthümlichen Muskelgewebe, zum anderen Theile aber den accessorischen Geweben angehören und daher ebenfalls als wesentliche oder accessorische bezeichnet werden müssen. Von einigen der im Fleische nachgewiesenen Bestandtheile können wir allerdings mit Gewissheit sagen, dass sie dem Muskelgewebe als solchem angehören, von anderen dagegen erscheint es zweifelhaft, ob sie als wesentliche oder accessorische anzusehen sind, während wieder andere als dem Muskelgewebe und den accessorischen Geweben gemeinschaftliche zu betrachten sind. Die dem gestreiften Muskelgewebe wesentlich zukommenden histiologischen Elemente sind die Muskelfäden oder Primitivbündel, welche Röhren darstellen, die aus einer Hülle und aus einem im lebenden Muskel wahrscheinlich flüssigen contractilen Inhalte bestehen. Die Hüllenmembran heisst Sarkolemm, während die bindegewebige Verbindungsmasse, welche die einfachen Muskelfäden zu secundären Bündeln vereinigt, als Perimysium bezeichnet wird. Die chemische Untersuchung des Muskelgewebes hätte demnach die wesentlichen Bestandtheile desselben und die den accessorischen Geweben zugehörigen zu ermitteln. Bei der Unmöglichkeit jedoch, die Elemente des eigentlichen Muskelgewebes und diejenigen der accessorischen Gewebe getrennt in Untersuchung zu nehmen, hat die Chemie diesem Postulate bislang nicht zu genügen vermocht und bleibt es für einige Fleischbestandtheile vorläufig unentschieden, ob sie als wesentliche oder unwesentliche anzusehen sind. Die bisher im Fleische nachgewiesenen Stoffe sind nachstehende:

Wasser, Myosin, Serumalbumin, Fette, Collagen (leimgebende Substanz), ein rother Farbstoff, nach den Untersuchungen von W. Kühne¹⁾, Gscheidlen²⁾ und Ray-Lankester³⁾ identisch mit Hämoglobin, Elastin und Keratin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin (Sarkin), Xanthin, Zucker (wahrscheinlich Traubenzucker), Glykogen (in fötalen Muskeln, nach Einigen Normalbestandtheil der Muskeln), Inosit, Dextrin (im Pferdefleische), Taurin (im Fleische von Fischen und Pferden), Inosinsäure, Paramilchsäure, Harnsäure, flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure), dann anorganische Salze: Chlornatrium, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Magnesiumphosphat, Calciumphosphat, Eisen, Spuren von Lithion, von Gasen Kohlensäure und Sauerstoff. In den Muskeln der Plagiostomen wurde Scyllit und Harnstoff, in jenen der Mollusken Taurin, in den Muskeln der Plötzen, Häringe und Hornfische Protensäure nachgewiesen. Im Pferdefleische fand Limpricht⁴⁾ einen amidähnlichen krystallisirten Körper von der vorläufigen Formel $C_4H_8N_2O_2$, sowie auch Leucin. Inosinsäure findet sich im Hühnerfleische, nach den Beobachtungen von Creite aber auch im Fleische der Enten, Gänse, Tauben, Kaninchen und Katzen. Nach Brücke's⁵⁾ Angaben wäre endlich auch Pepsin ein Bestandtheil der Muskeln.

*) Lehrb. 4. Aufl. 7, S. 228. — **) Dt. chem. Ges. 1876, S. 679. — ***) Ebend. 1875, S. 1628.

Fleisch: 1) Arch. f. path. Anat. 33, S. 79. — 2) Arch. f. Physiol. 8, S. 506. — 3) Ebend. 4, S. 315. — 4) Ann. Ch. Pharm. 127, S. 185; 133, S. 293. — 5) Wien. Acad. Ber. 63, 1871. — 6) Ann. Ch. Pharm. 73, S. 125. — 7) Unters. über das Proto-

Von diesen Bestandtheilen ist für die Eigenthümlichkeit des Muskelgewebes besonders wichtig der als Myosin bezeichnete Eiweisskörper, welcher während des Lebens den flüssigen oder halbflüssigen Inhalt der Muskelröhren bildend (Muskelplasma), nach dem Aufhören des Lebens schneller oder langsamer gerinnend, die sogenannte Todtenstarre hervorruft. Im geronnenen Zustande von Liebig⁶⁾ als Syntonin beschrieben, wurde er im nichtgeronnenen Zustande von W. Kühne⁷⁾ als gerinnbarer Bestandtheil des Muskelplasmas: einer trüben, neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit erkannt. Von den übrigen organischen Bestandtheilen des Fleisches gehört dem Gewebe als solchem ein Theil des Hämoglobins an, während ein anderer aus dem das Muskelgewebe durchsetzenden Blutgefässen stammt. Collagen, Keratin, Elastin, der grösste Theil des Fettes, Cholesterin und das allerdings noch nicht mit voller Sicherheit nachgewiesene Lecithin, gehören den accessorischen Geweben an, während Kreatin, Taurin, die Amidosäuren und die Körper der Harnsäuregruppe als Umsatzproducte des Muskelgewebes aufzufassen sind. Die anorganischen Salze des Fleisches repartiren sich natürlich auf die verschiedenen wesentlichen und accessorischen Gewebsbestandtheile. Der in den wässrigen Auszug des Fleisches übergehende Bestandtheil derselben gehört aber jedenfalls zum grössten Theile der Ernährungsfähigkeit des Fleisches an; dafür spricht schon die eigenthümliche Vertheilung, welche eine von der im Blutplasma wesentlich verschiedene ist. Während im Blutplasma die Natriumverbindungen vorwiegen, ist in der Muskelflüssigkeit wenig Natrium, aber viel Kalium enthalten. Während ferner im Blutplasma die alkalischen Basen hauptsächlich an Chlor gebunden sind, ist in der Fleischflüssigkeit sehr viel Phosphorsäure und wenig Chlor vorhanden und erstere Säure zum grössten Theil an Kalium gebunden. Bemerkenswerth endlich ist das Vorwiegen von Magnesiumphosphat über Calciumphosphat und das Fehlen der schwefelsauren Alkalien in der Fleischasche.

Wenn zerhacktes Fleisch mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erschöpft wird, so erhält man eine rothe, gewöhnlich weisslich getrübe sauer reagirende Flüssigkeit, welche die sämmtlichen in Wasser löslichen organischen und anorganischen Bestandtheile des Fleisches, namentlich auch die färbenden, schmeckenden und riechenden enthält. Der Rückstand ist farblos, geruch- und geschmacklos und lässt den charakteristischen Geschmack der verschiedenen Fleischarten nicht mehr erkennen. Die Natur dieser riechenden und schmeckenden Fleischbestandtheile ist aber vorläufig noch gänzlich unbekannt.

Grössere Reihen von quantitativen Fleischanalysen und zwar des Fleisches verschiedener Thiere wurden von Schlossberger⁸⁾ und von v. Bibra⁹⁾ angestellt. Es wurde dabei nach überdies ziemlich mangelhaften Methoden nur der Gehalt an Wasser, an löslichen Albuminstoffen, Fett, Leim, an Wasserextract und an Weingeistextract bestimmt. Nach diesen Analysen schwankt der Wassergehalt des Fleisches verschiedener Thiere zwischen 74,4 bis 80,5 Proc., der Gehalt an löslichen Eiweisskörpern zwischen 1,29 bis 4,5 Proc., der Gehalt an Weingeistextract zwischen 1,0 bis 4,75 Proc. Das Fleisch der Fische ist beträchtlich wasserreicher wie jenes der Säugethiere, am reichsten an Extractivstoffen jenes des Wildes. Der Gehalt des Fleisches an Kreatin ist nach zahlreichen vorhandenen Bestimmungen ein nur geringe Schwankungen zeigender; im Mittel beträgt er etwa 0,256 Proc. (Perls¹⁰⁾). In den Muskeln von Fröschen und Kaninchen fand O. Nasse¹¹⁾ im Mittel 0,43 Proc. Glykogen. In dem ganzen Herzen eines Hundes fand S. Weiss¹²⁾ 0,510 g, in einer annähernd gleichen Masse von Rückenmuskeln 0,7175 g Glykogen.

plasma u. d. Contractilität. Leipzig 1864. — ⁸⁾ Erster Vers. einer allgem. vergleich. Tierchemie. Leipzig 1856, S. 167. — ⁹⁾ Arch. f. physiol. Heilkunde. 1845, S. 536 bis 581. — ¹⁰⁾ Deutsch. Arch. f. klin. Med. 6, S. 243. — ¹¹⁾ Arch. f. Physiol. 2, S. 97. — ¹²⁾ Wien. Acad. Ber. 64, 1871. — ¹³⁾ Ann. Ch. Pharm. 77, S. 256. — ¹⁴⁾ Ebend. 70, S. 91. — ¹⁵⁾ Ebend. — ¹⁶⁾ Verh. d. naturh. med. Ver. zu Heidelberg. 3, S. 129. — ¹⁷⁾ Ann. Ch. Pharm. 183, S. 141. — ¹⁸⁾ Arch. f. path. Anat. 35, S. 358. — ¹⁹⁾ Zeitschr. f. Biol. 13, S. 299. — ²⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 70, S. 343; Chem. Briefe, 4. Aufl. 2, S. 129; Ann. Ch. Pharm. 133, S. 125. — ²¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 91, S. 244. — ²²⁾ Deutsche Industriezeit. 1862, Nr. 13. — ²³⁾ Dingl. pol. J. 211, S. 46. — ²⁴⁾ Ebend. — ²⁵⁾ Ebend. — ²⁶⁾ Ber. d. landwirthsch. Versuchstation. Darmstadt 1874. — ²⁷⁾ Ann. Ch. Pharm. 158, S. 353. — ²⁸⁾ Ebend. 146, S. 133. — ²⁹⁾ Sitzungsber. d. phys. med. Soc. zu Erlangen. 4, S. 85; 5, S. 129. — ³⁰⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1873, Nr. 17 u. 19; Deutsch. Arch. f. klin. Med. 10, S. 1; Die Krankh. des Magens u. Darms, S. 118. — ³¹⁾ Dingl. pol. J. 193, S. 311. — ³²⁾ Dt. chem. Ges. 1875, S. 822; N. Repert. Pharm. 24, S. 434. — ³³⁾ N. Repert. Pharm. 1869, S. 1.

Quantitative Analysen der Fleischasche liegen mehrere vor. In 100 Thln. Asche von Ochsenfleisch fand Stölzel¹³⁾: Kali 35,94, Magnesia 3,31, Kalk 1,73, Kalium 5,36, Chlor 4,86, Eisenoxyd 0,98, Phosphorsäure 34,36, Schwefelsäure 3,37, Kieselerde 2,07, Kohlensäure 8,02 Proc. Die phosphorsäuren Alkalien der Fleischasche sind theils drei-, theils zweibasische, beim Huhn theils ein- und theils zweibasische. Aus allen Beobachtungen geht hervor, dass im Fleischsaft saure phosphorsäure Alkalien vorhanden sind. Dies erklärt, warum in der Fleischbrühe auch Erdphosphate gelöst sind, was aber allerdings auch durch die während der Todtenstarre auftretende freie Milchsäure bewirkt sein könnte. Um das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem bei der Bereitung der Fleischbrühe dem letzteren die löslichen Salze entzogen werden, wurden von Keller¹⁴⁾ quantitative Analysen der Asche der Fleischbrühe und des unlöslichen Fleischrückstandes angestellt. Dabei ergab sich, dass von der Asche des ganzen Fleisches 82 Proc. auf die Fleischbrühe kommen, dass mithin durch Kochen mit Wasser $\frac{4}{5}$ aller Salze des Ochsenfleisches ausgezogen werden. Den Gesamtschmelzgehalt des bei 100⁰ getrockneten Fleisches verschiedener Thiere (Mensch, Hase, Reh, Vögel, Fische) bestimmte v. Bibra¹⁵⁾, und fand ihn für den Menschen und für das Wild zu 4 Proc., während jenes des Fleisches der Vögel und Fische zwischen 4 und 7 Proc. schwankte.

Von pathologischen Befunden sind nachstehende erwähnenswerth: in einzelnen Gelenkhöhlen und in den Muskeln eines Alligators fanden Pagenstecher und Carius¹⁶⁾ aus Harnsäure und harnsauren Salzen bestehende Concremente. Virchow fand in einem Schinken weisse harte Einsprengungen, die sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung lösten, und die er nach ihrem Verhalten für Guanin hielt. Seit Pecile¹⁷⁾ nachwies, dass der Harn der Schweine Guanin enthält, ist wohl kaum mehr daran zu zweifeln, dass die von Virchow¹⁸⁾ beobachteten Einsprengungen wirklich aus Guanin bestanden. Im Fleische einer sogenannten Kalbsmumie, d. h. eines Kalbsfötus, welcher nach dem Absterben mindestens noch 3 bis 4 Monate lang im Uterus verweilt hatte und welcher keine Spur von Fäulniss zeigte, fand Forster¹⁹⁾ die organischen Bestandtheile des Fleisches unverändert und nahezu in denselben Mengen, wie in frischem Kalbfleische. Der Aschengehalt dagegen war erheblich vermindert, namentlich betraf die Verminderung die Kaliumsalze; der Wassergehalt dagegen war kaum niedriger wie jener des normalen Kalbsmuskels. Bei einem zweiten mumificirten Kalbsfötus dagegen, der aber mindestens ein Jahr im Uterus verweilt hatte, war der Wassergehalt des Muskels erheblich vermindert.

Das Fleisch spielt bekanntlich als Nahrungsmittel eine sehr hervorragende Rolle und wird in seinem Nährwerthe von keinem der vegetabilischen Nahrungsmittel übertroffen. So wie es aber von den Menschen der Culturländer genossen wird, erfährt es bekanntlich in den Küchen eine Zubereitung. Je nach der Art dieser Zubereitung wird aber ein Nahrungsmittel von sehr verschiedenem Ernährungswerthe gewonnen. Die bei den verschiedenen Bereitungsarten stattfindenden chemischen Vorgänge hat Liebig²⁰⁾ eingehend erörtert.

Sieden des Fleisches. Beim Kochen des Fleisches hat das zugegossene Wasser unterstützt von der Wärme die Wirkung, dass die in dem Fleische enthaltenen löslichen Stoffe mehr oder weniger vollständig ausgelaugt werden. Es gehören dazu vorzugsweise die anorganischen Salze des Fleisches (vgl. w. o.), aber auch Kreatin, Kreatinin, Milchsäure, milchsäure und inosinsaure Salze, endlich die leimgebenden Gewebe, die wenigstens nach längerem Kochen sich in Leim verwandeln und dann in Lösung gehen. Wird, wie dies häufig geschieht, das Fleisch mit kaltem Wasser angesetzt, und dasselbe erst allmähig zum Sieden gebracht, so verliert das Fleisch die auslaugbaren Stoffe in grosser Menge. In diesem Falle wird die Fleischbrühe sehr kräftig und um so kräftiger, je langsamer das Fleisch erwärmt und zum Sieden gebracht wird. So lange die Temperatur noch nicht $+ 60^{\circ}$ erreicht hat, wird auch lösliches Albumin ausgezogen, welches ebenfalls in die Fleischbrühe geht, wodurch das gesottene Fleisch natürlich noch mehr an Nährwerth verliert. Ist aber die Temperatur auf $+ 65^{\circ}$ bis $+ 70^{\circ}$ gestiegen, so gerinnt das in der Fleischbrühe gelöste Albumin; gleichzeitig aber gerinnt auch das noch im Fleische vorhandene lösliche Albumin und dadurch wird der weiteren Auslaugung des Fleisches überhaupt eine Grenze gesetzt. Das Albumin verstopft nämlich von dem Augenblicke seiner Gerinnung an die Wege, durch welche der Saft im Innern mit dem äusseren Wasser communicirte. Von diesem Zeitpunkte an kann durch die vom geronnenen Albumin gebildete Hülle kein Wasser, sondern nur noch Wärme in das Innere des Fleisches dringen; sie bewirkt dort, während alles noch vorhandene Flüssige und Gelöste mit der Faser vereinigt bleibt, das Garwerden des Fleisches, und wenn sie richtig wirkt, und

das Fleisch möglichst rasch zum Kochen gebracht wurde, jenen Zustand des Fleisches, welchen man saftig nennt. Gekochtes Fleisch, wenn es ohne Fleischbrühe genossen wird, eignet sich zur Ernährung um so weniger, mit je mehr Wasser dasselbe angesetzt und je langsamer das Wasser bis zum Gerinnungspunkte des Albumins erwärmt wurde. Je mehr dies der Fall ist, desto zäher und ungeniessbarer wird das Fleisch, denn die riechenden und schmeckenden Bestandtheile des Fleisches gehen ebenfalls in die Fleischbrühe. Will man daher den Gesamtnährungswerth des gesottenen Fleisches ausnutzen, so muss man dasselbe mit der Fleischbrühe geniessen.

Die Fleischbrühe enthält ausser den löslichen Bestandtheilen des Fleisches noch Leim, entstanden durch die Umsetzung der leimgebenden Gewebe, geringe Mengen durch Hitze unvollständig gerinnbarer Eiweissstoffe, die riechenden und schmeckenden Bestandtheile des Fleisches, Fett und die grösste Menge der löslichen anorganischen Salze des Fleisches, namentlich der phosphorsauren Alkalien.

Chevreul erhielt von 1 Pfd. möglichst von Fett und Knochen befreiten Fleisches durch fünfständiges Sieden mit 3 Pfd. Wasser eine Fleischbrühe, welche nach Entfernung des Fettes in 100 Thln.: Wasser 98,86, feste organische Stoffe 1,27, und anorganische Stoffe 0,29 Thle. enthielt. Gute Fleischbrühe enthält mithin nicht mehr wie etwa 1,4 Proc. aufgelöster Stoffe. Die Thatsache, dass die Fleischbrühe so arm an festen Stoffen ist, während das Fleisch verschiedener Thiere beim Kochen 10 bis 15 Proc. von seinem Gewichte verliert, ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass das Fleisch beim Kochen von seinem eigenen Wasser ausfliessen lässt, aber keines dafür aufnimmt. Der Wohlgeschmack der Fleischbrühe wird durch geringen Zusatz von Säuren gesteigert und pikanter, während alkalische Flüssigkeiten denselben wesentlich beeinträchtigen. Die Wirksamkeit der Fleischbrühe als Nahrungsmittel muss in ihrem Gehalte an den Salzen des Fleisches, ausserdem aber auch in den extractiven Materien gesucht werden, ist aber damit keineswegs vollständig aufgeklärt. Dass ihr Ernährungswerth nicht, wie man irthümlich glaubte, durch den geringen Leimgehalt bedingt ist, haben zahlreiche Erfahrungen über den geringen Nährwerth der Gallertsuppen und Bouillontafeln dargethan (s. unten).

Eine für Kranke geeignete Fleischbrühe erhält man nach den Angaben Liebig's²¹⁾, indem man $\frac{1}{2}$ Pfd. Fleisch von einem frisch geschlachteten Thiere (Rind- oder Hühnerfleisch) fein hackt, mit $\frac{1}{8}$ Pfund destillirten Wassers mischt, dem man 4 Tropfen reine Salzsäure und $\frac{1}{2}$ bis 1 Quentchen Kochsalz zusetzt, und hierauf tüchtig durcheinander rührt. Nach einer Stunde wird das Ganze auf ein kegelförmiges Haarsieb geworfen und so lange wiederholt abgeseiht, bis die Flüssigkeit klar durchgeht. Den Fleischrückstand auf dem Filter wäscht man noch mit $\frac{1}{2}$ Pfd. destillirten Wassers aus. Dieses Präparat muss kalt genossen werden und hält sich selbstverständlich nur kurze Zeit.

Wenn man 1 Pfd. fettfreies fein gehacktes Ochsenfleisch mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Pfd. kaltem Wasser (zweckmässig unter Zusatz von etwa 8 Tropfen Salzsäure) übergiesst, und nachdem es unter öfterem Umrühren kurze Zeit gestanden langsam zum Sieden erhitzt, und nach minutenlangem Sieden auf ein feines Haarsieb bringt, so erhält man eine aromatische kräftige Fleischbrühe, welche mit etwas Kochsalz und den gewöhnlichen Suppenkräutern versetzt mit braun gebratenen Zwiebeln oder mit etwas Caramel braun gefärbt wird (Liebig).

Eine andere Zubereitungsweise des Fleisches ist das Braten desselben. Beim Braten geschieht die Einwirkung der Wärme auf das Fleisch ohne Wasser, zuweilen unter Vermittelung des Fettes, zuweilen auch ohne dieses. Es wird dabei das Fleisch in seinem eigenen Saft, der ihm erhalten bleibt, gar. Man erhält also bei dieser Zubereitungsweise das Fleisch mit nahezu seinem vollen Ernährungswerthe. In den meisten Privathaushaltungen Deutschlands geschieht das Braten gewöhnlich in bedeckten Pfannen, in England, dem Lande der *beef-eaters*, sowie auch in den opulenteren Küchen des Continents dagegen an einem Bratenwender in der strahlenden Hitze einer Kohlengluth; in einem untergestellten Becken sammelt sich das Fett und der abträufelnde Saft. Bei vorsichtigem Braten verdunstet ein Theil des an die Oberfläche des Fleischstückes tretenden Saftes auf diesem selbst und giebt der Oberfläche die dunkelbraune Farbe, den Glanz und den Bratengeschmack. Hierdurch, sowie durch einen gewissen Grad von Braunröstung bildet sich rasch eine Hülle um das Fleischstück, die das Ausfliessen des Saftes wesentlich beeinträchtigt. Selbst bei sehr lange fortgesetztem Braten dringt die äussere Hitze nicht vollständig in das Innere. Steigt die Temperatur des Fleisches im Innern nicht höher als auf etwa 56° , so wird das Fleisch blutig gar, d. h. es ist im Innern noch roth gefärbt und theilweise blutig (englische Bratmethode); stieg aber die Temperatur auf 70° bis 75° , bei welcher Temperatur

nicht allein das Albumin, sondern auch das Hämoglobin gerinnt, so wird es vollkommen gar. Der Umstand, dass beim Braten des Fleisches die Hitze nur schwierig ins Innere dringt, erklärt, warum grosse Fleischstücke beim Braten besser und zarter werden als kleine. Kleine Stücke können nur durch rasches und kurzes Eintauchen in sehr heisses Fett saftig gebraten werden (Beefsteaks). Beim Braten findet Gewichtsverlust statt, der sich beim Rindfleisch auf 19, beim Hammel auf 24, beim Lamm auf 22, bei Hühnern auf 24 Proc. beläuft.

Das Dämpfen des Fleisches ist ein Mittelweg zwischen Braten und Sieden, indem das Garwerden durch die Einwirkung des Dampfes erfolgt, der das in gut verschlossenen Dampfgefässen mit den nöthigen Zuthaten: Fett etc. befindliche Fleisch umgibt.

Das Einsalzen und Räuchern des Fleisches sind Bereitungsmethoden, mit dem nächsten Zwecke, das Fleisch vor Fäulniss zu bewahren und längere Zeit geniessbar zu erhalten. Bei beiden Methoden kommt daher zunächst die wasserentziehende antiseptische Wirkung des Salzes und der im Rauche enthaltenen empyreumatischen Stoffe in Betracht.

Bei der Bereitung des Pöckelfleisches verliert das Fleisch einen guten Theil seines Ernährungswerthes, indem ein erheblicher Theil seines Saftes dabei in die Salzlake geht. Das frische Fleisch enthält über $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes an Wasser, aber das Vermögen des Fleisches, salzhaltiges Wasser zurückzuhalten, ist weit geringer; daher kommt es, dass frisches Fleisch in Berührung mit Kochsalz, indem das Wasser des Fleisches allmählig zu Salzwasser wird, Wasser ausfliessen lässt. Dieses ausfliessende Wasser aber: die Salzlake enthält einen beträchtlichen Theil der ernährenden organischen und anorganischen Bestandtheile des Fleisches, namentlich auch Kaliumphosphat. Diesem Verluste lässt sich, wie Versuche gezeigt haben, vorbeugen, wenn die Salzlake bis zum Auskrystallisiren des Kochsalzes abgedampft und die rückständige syrupdicke Mutterlauge nach dem Garkochen des Salzfleisches diesem zugesetzt und mitgenossen wird. Vermindert wird der Verlust auch durch ein von Lignac²¹⁾ vorgeschlagenes Verfahren, bei welchem das Salz nicht von aussen eingerieben, sondern durch eine Canüle von innen als concentrirte Lösung eingespritzt wird, worauf dann das Fleisch erst einige Tage in Salzlake gelegt wird.

Bei dem Räuchern des Fleisches findet Coagulation des Albumins statt und macht sich die antiseptische Wirkung der im Rauch enthaltenen Phenole geltend. Ob damit die Wirkung des Rauches erschöpfend erklärt ist, erscheint mindestens zweifelhaft.

Ein rasch in Aufnahme gekommenes Fleischpräparat ist das Liebig'sche Fleischextract (*Extractum carnis*), welches man durch halbständiges Erwärmen und Kochen feingehackten von Fett möglichst befreiten Fleisches mit der acht- bis zehnfachen Wassermenge, Abschöpfen des auf der Brühe schwimmenden Fettes und Abdampfen zur Extractconsistenz erhält und welches gegenwärtig in Südamerika (Fray-Bentos, Uruguay, Montevideo und S. Antonio) und in Australien aus Büffel- und Schaffleisch in grossem Maassstabe fabrikmässig dargestellt wird. Die Fabrik in Fray-Bentos fabricirte 1872 aus 150 000 Stück Vieh 456 236 Kilo Extract³³⁾. Es ist als eine concentrirte fett- und leimfreie Fleischbrühe zu betrachten und repräsentirt, da die Eiweisskörper darin fehlen, selbstständig kein vollkommenes Nahrungsmittel, thut aber als Zusatz zu Suppen, Saucen etc. und in der Reconvalescentendiät vortreffliche Dienste und ist gleichzeitig als Nerven-erregungsmittel von diätetischem Werthe. Gutes Fleischextract soll nicht mehr wie 16 bis 18 Proc. Wasser enthalten. Es soll darin weder Leim noch Fett in bemerkbarer Menge sein und sein Stickstoffgehalt etwa 10 Proc. betragen. 60 bis 62 Proc. sollen in Alkohol löslich sein und die Asche etwa 20 Proc. betragen. In letzterer findet sich Kali zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ des Gewichtes der Asche, ausserdem die Hälfte dieser Menge Phosphorsäure. Analysen des Fleischextractes verschiedener Bezugsquellen wurden von A. Ott²³⁾, J. Ringl²⁴⁾, F. Wagner²⁵⁾ und von Fresenius²⁶⁾ angestellt. In einer Probe amerikanischen Fleischextractes fand Weidel²⁷⁾ die dem Kreatinin verwandte Basis Carnin.

Für die Bereitung einer wohlschmeckenden kräftigen Fleischbrühe aus Fleischextract giebt Liebig²⁸⁾ nachstehende Vorschrift: Man bringt in 2 Quart Wasser $\frac{1}{2}$ Pfd. grob geschlagene Wirbel- oder Schenkelkopfknochen, oder auch 2 Loth Ochsenmark, setzt die Suppengemüse zu und kocht bis zum Weichwerden der letzteren (etwa 1 Stunde). Die Knochen werden dann aus dem Gefässe genommen und 20 g Fleischextract nebst der nöthigen Menge Kochsalz zugesetzt.

Ueber den Werth des Fleischextractes als Nahrungsmittel vergl. man Liebig (Ann. Ch. Pharm. 146, S. 133), Pettenkofer (N. Repert. d. Pharm. 1873, S. 490) und J. Ranke: Die Ernährung des Menschen. München 1876, S. 175.

Von der Erwägung ausgehend, dass bei der Bereitung des Fleischextractes zwar die sogenannten Nährsalze und die Extractivstoffe des Fleisches in das Präparat eingehen, nicht aber die Eiweisskörper, haben O. Leube und J. Rosenthal²²⁾ versucht, durch Extraction fein gehackten Fleisches mit einprocentiger Salzsäure und stärkerem Drucke in hermetisch verschlossenen Gefässen den Gesamtgehalt des Fleisches an nährenden Bestandtheilen in peptonisirter Form und dadurch ein wirksames Nahrungsmittel für solche Kranke zu gewinnen, deren Magenfunctionen gestört sind, so dass bei der Verdauung die Hauptfunction des Magens diesem erspart bliebe. Die bisherigen Erfahrungen über die nährenden Wirkung dieser künstlichen Peptone (Fleischsolution Leube's u. Rosenthal's) sind sehr günstig. Aeltere auf denselben Principien fussende Präparate wie Steph. Darby's flüssiges Fleisch, Liebig's *liquid extract of meat* etc. haben keine Aufnahme gefunden. Um Magenkranke *per rectum* zu ernähren, empfiehlt O. W. Leube²³⁾ die Fleischpankreaslystiere, zu deren Bereitung 150 g fein zerhacktes Fleisch mit fein zerhackter fettfreier Pankreasmasse (Bauchspeicheldrüse) je 50 g unter Zusatz von 100 g lauwarmen Wassers zu einem dicken Breie angerührt werden.

Die weiter oben erwähnten Bouillontafeln, früher vielfach benutzt, wurden durch langes Auskochen von Knochen im Papin'schen Topf unter erhöhter Dampfspannung dargestellt. Sie enthalten hauptsächlich Leim. An Alkohol von 85° geben dieselben oft weniger wie $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes ab. In Bouillontafeln einer russischen Fabrik fand E. Reichardt³¹⁾ in 100 Thln.: 27,7 Wasser, 0,21 Fett, 10,57 Stickstoff, 38,09 in Alkohol Lösliches und 4,75 Asche mit 29,04 proc. Chlor, 11,62 proc. Schwefelsäure, 15,74 proc. Phosphorsäure, 10,31 proc. Kali, 36,91 proc. Natron und 3,51 proc. Kalk.

Bezüglich der zahlreichen zur Conservirung des Fleisches vorgeschlagenen Methoden verweisen wir auf den Artikel „Fermente“ (s. S. 224). Ein in letzter Zeit von A. Herzen³²⁾ angewendetes und von H. Schiff empfohlenes Verfahren besteht in der Anwendung von roher Borsäure, welche durch Zusatz von Borax in Wasser löslicher gemacht wird. Zu dieser Lösung wird ausserdem etwas Kochsalz und Salpeter gesetzt. In dieser Lösung behält das Fleisch seine ursprüngliche Farbe. Solches Fleisch vertrug ohne Verderbniss zwei tropische Reisen. G.-B.

Fleischbrühe, Fleischextract s. unter Fleisch.

Fleischmehl. Der beim Ausziehen von Fleisch behufs der Darstellung von *Extractum carnis* bleibende Rückstand, welcher also die unlöslichen Fleischbestandtheile enthält, namentlich die unlöslichen Albuminate und die unlöslichen Salze, dagegen nur wenig lösliche Salze, ist mit Kalisalzen gemengt sowohl als Düngmittel empfohlen, als zur Fütterung verwendet*).

Fleischzucker ist von Meissner**) aus dem concentrirten wässrigen Extract des Fleisches dargestellt durch Behandeln mit Barytwasser, Abscheiden des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure, Fällung der Lösung zuerst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig, und zuletzt mit Bleiessig und Ammoniak; der letztere Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, aus dem Filtrat Sarkin durch Kupferacetat abgeschieden, und die concentrirte Lösung mit etwa 10 Vol. absoluten Alkohols vermischt; aus dem concentrirten Filtrat scheidet sich auf Zusatz von ganz concentrirter Kalilauge Zucker-Kali ab; bei Zersetzung dieser Verbindung mit Alkohol und Weinsäure und Abdampfen des Filtrats wird der Fleischzucker als Syrup erhalten, der allmählig krystallisirt.

Der Fleischzucker ist in Alkohol schwer löslich, er reducirt schon bei niedriger Temperatur die alkalische Kupferlösung; in schwach saurer Lösung mit Hefe versetzt geht er bei 40° leicht in weinige Gährung über; eine Verbindung mit Chlornatrium konnte nicht dargestellt werden. Fg.

Fliegengift, Fliegenkobalt, Fliegenstein syn. Arsen s. Bd. I, S. 734.

Fliegenschwamm s. *Agaricus muscarius* (Bd. II. S. 200).

Flint syn. Feuerstein.

Flintglas s. unter Glas.

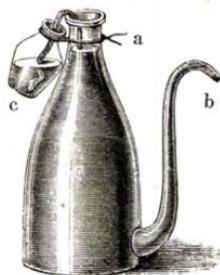
Flintkalk ist Kieselkalk.

*) Wolf, Chem. Centr. 1877, S. 143. — **) Nachr. d. k. Ges. Göttingen 1861, S. 206; 1862, S. 157; Jahresber. d. Chem. 1861, S. 800; 1862, S. 532.

Flinz ist derber Siderit.

Flockenerz ist feinfaseriger Mimetesit.

Fig. 12.



Florentiner Flasche, eine Glasflasche mit einem vom Boden ausgehenden S förmigen Rohre, dessen höchster Theil noch einige Centimeter niedriger liegt als die Mündung der Flasche. Diese Flasche dient als Vorlage bei der Gewinnung von ätherischen Oelen, welche leichter sind als Wasser, indem wenn das Destillat bei *a* (Fig. 12) einfließt das Oel hier sich sammelt, das Wasser aber durch das Seitenrohr *b* abfließt. Das auf dem Wasser schwimmende Oel kann durch eine Pipette abgehoben werden; oder man lässt es durch einen als Heber wirkenden Docht in ein kleines Fläschchen *c* abfließen. *Fg.*

Florentiner Lack s. unter Lackfarben.

Flores syn. Blumen s. Bd. II, S. 103.

Fluavil. Nach Payen ¹⁾ ein Bestandtheil von Gutta-Percha (s. d. Art.).

Flüchtig nennt man die starren oder flüssigen Körper, welche ohne chemische Veränderung gasförmig erhalten werden können (s. Sieden).

Flüggea. Die Knollen von *Fl. japonica* Rich. in Japan und China als Heilmittel im Gebrauch, enthalten Pflanzenschleim und etwa 5 Proc. Zucker, welcher reine Levulose zu sein scheint.

Fluellit auf Quarz zu Stennagwyn in Cornwall in England, kleine orthorhombische aufgewachsene Krystalle, Pyramiden, deren Endkanten 109° und 82° , die Seitenkanten = 144° sind, mit den Längsflächen; weiss, durchscheinend, nach Wollaston ²⁾ Fluoraluminium. *Kt.*

Flüssig s. Aggregatform (Bd. I, S. 20).

Fluobaryt in Derbyshire in England, nach Smithson ³⁾ 48,5 Fluorcalcium und 51,5 schwefelsaure Baryterde enthaltend.

Fluocerin syn. Hydrocerit.

Fluocerit, Fluocerium, neutrales; in Albit oder Quarz von Broddbo und Finbo bei Falun in Schweden, hexagonal, $0P. \infty P$, plattenförmig und derb; Bruch uneben bis splitterig. Ziegelroth bis blassgelb, wenig glänzend, kantendurchscheinend, hat gelblichweissen Strich, H. = 4 und spec. Gew. = 4,7. Nach Berzelius ⁴⁾ 16,24 Flusssäure, 82,64 Ceroxyd, 1,12 Yttererde enthaltend. Vor dem Löthrohre unschmelzbar. Mit Phosphorsalz zu einem rothen, nach dem Erkalten farblosen Glase verschmelzend. *Kt.*

Fluochlor syn. Pyrochlor.

Fluor. Ein einwerthiges Element, den Halogenen Chlor, Brom und Jod sich anreihend; Symbol F (oder Fl); Atomgewicht = 19; Moleculargewicht $F_2 = 38$. Ampère hatte vorgeschlagen es Phtor zu nennen (von *φθορός*, zerstörend).

Die Verbindungen des Fluors verhalten sich ähnlich den Verbindungen von Chlor, Brom oder Jod, daher das Fluor den Halogenen zugezählt, und als einwerthiges Element betrachtet wird. Sein Atomgewicht ist dann = 19,0 (Dumas ¹⁾). Blomstrand ²⁾ betrachtet es als zweiwerthig = F_2 und das Mittelglied zwischen den einwerthigen Halogenen und der zweiwerthigen Sauerstoffgruppe bildend. Das spezifische Gewicht des Fluorgases ist = 1,316, oder 19,0.

Fluor kommt nicht frei, sondern nur mit Metallen verbunden vor; am reichlichsten findet es sich als Flussspath (Fluorcalcium) und auch im Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid), dann findet es sich in den seltenen Mineralien Fluocerit, Yttrocerit (als Ceriumfluorid und Calcium-Ceriumfluorid) und Hamortit. Fluorverbindungen

¹⁾ Compt. rend. 35, p. 109; Chem. Centralbl. 1852, S. 730. — ²⁾ Ann. Phil. [2] 8, p. 242. — ³⁾ Jahresber. Berz. 1822, S. 122. — ⁴⁾ Dessen Afh. i Fys. Kem. och Min. 5, p. 60.

Fluor: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 113, S. 38. — ²⁾ Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869, S. 210, 341. — ³⁾ Nicklès, J. pharm. [3] 38, p. 182; Heintz, Pogg. Ann. 77, S. 267;

finden sich in kleinerer Menge im Topas, Lepidolith, in den Fluorapatiten und manchen Phosphoriten; geringe Mengen Fluor sind in manchen Feldspathen, im Glimmer, Amphibol, in manchen Kalksteinen und anderen Mineralien enthalten, ferner in manchen Mineralwässern, Salzsoolen, in verschiedenem Flusswasser (Loire, Rhone, Saône), in Seewasser (Ostsee) u. a. m. Auch in manchen Thiersubstanzen³⁾ findet sich Fluor: so in der Knochensubstanz; 100 Thle. der Trockensubstanz der Knochen enthalten nach Nicklès nur 0,005, nach Heintz bis zu 2 Fluorcalcium; 100 Thle. Knochenasche nach Zalesky 0,4 bis 0,6 Fluorcalcium. Im Schmelz der Zähne sind nach Hoppe 2 Proc. Fluorcalcium enthalten. In der Zahnrinde von fossilem Elfenbein fand Wicke 1,2 Fluorcalcium; in fossilen Knochen fand Greene 6,8, Claus 12,0, Baumert fand in 100 Thln. der Asche von fossilen Knochen 9,5 bis 16,6 Proc. Fluorcalcium. Es findet sich ferner in Korallen, und in Spuren auch in einzelnen Bestandtheilen des thierischen Organismus, so im Blute, im Gehirn (Horsford), in der Milch u. s. w.; ferner in manchen Pflanzenaschen: so von *Lycopodium complanatum*, von *Equisetum limosum*, *E. variegatum*, *E. hiemale*, von *Saccharum officinarum*, im Teakholz, im Gerstenstroh und im Ryegras, in Holzkohle und in Steinkohle.

Fluor ist in reinem Zustande noch nicht bekannt, nicht sowohl weil es schwierig ist, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden, als weil es schwierig ist, passende Gefässe zu finden, auf die es nicht neue Verbindungen eingehend verändernd einwirkt. Deshalb sind Gefässe von Glas oder Porzellan oder von Metallen nicht anwendbar, auch solche nicht von Platin, von Gold oder Silber. Humphry Davy schlug daher vor, zu dieser Zersetzung Gefässe von Flussspath anzuwenden, diesen Vorschlag brachten Knox wie Louyet zur Ausführung. Die Zersetzung der Fluorverbindungen ist auf verschiedene Weise versucht, durch Elektrolyse, durch Einwirkung von Chlor, Jod oder Brom, oder durch Erhitzen mit Sauerstoff. Die Angaben über die Resultate sind verschieden und sich widersprechend, so dass kein sicherer Schluss zu ziehen ist⁴⁾. Knox erhielt bei der Elektrolyse von wasserfreier Flusssäure an der Anode von Kohle ein farbloses Lackmus bleichendes Gas, welches Gold langsam angreift. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydrofluorid mittelst Platinelektroden zeigte sich an der Anode keine Gasentwicklung (Gore).

Fluorcalcium wird bei Rothglühhitze nach Frémy durch Chlor zersetzt, wobei sich ein Gas entwickelt, welches das Glas stark angreift. Nach Pfaundler wird wasserfreies Fluorquecksilber durch Brom nur sehr unvollständig zersetzt, wobei sich ein das Glas angreifendes Gas bildet. Nach Knox entwickelt Fluorquecksilber im Flussspathgefäss durch Chlor zersetzt ein gelbgrünes das Glas angreifendes Gas.

Fluorsilber wird durch Chlor beim Erwärmen auf 110° selbst nach fünf Tagen nur wenig angegriffen; auch durch Brom wird es erst bei Rothglühhitze zersetzt; Gefässe von Flussspath sind wegen der Durchdringbarkeit durch das geschmolzene Fluorsilber nicht anwendbar; in Platingefässen bildet sich neben Chlor- oder Bromsilber Fluorplatin (Gore). Bei Anwendung von Glasgefässen erscheinen diese geätzt (Pfaundler). Wird vollkommen getrocknetes und säurefreies Fluorsilber in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasrohrer mit nicht zu viel Jod auf 70° bis 80° erwärmt, so verschwindet nach Kämmerer alles Jod, und es bildet sich ein farbloses Gas, welches von Kalilauge rasch absorbiert wird unter Bildung von Fluorkalium und Wasserstoffhyperoxyd ($2F + 2KOH = 2KF + H_2O_2$).

Durch Erhitzen von Flussspath mit Braunstein und Schwefelsäure (Baudrimont), oder mit Kalipermanganat und Schwefelsäure (Phipson), oder mit Bleihyperoxyd (Reinsch) und pyroschwefelsaurem Kali ($S_2O_5K_2$) werden Gase erhalten, von denen es durchaus nicht nachgewiesen ist, dass sie freies Fluor enthalten. Prat erhitzt Fluorkalium mit chloresurem Kali oder mit salpetersaurem Kali und Braunstein. Das Gas, welches Pflanzenfarben bleicht, soll ein Gemenge von Fluor und Sauerstoff sein; der letztere wird nach ihm durch erhitzten Baryt absorbiert (?);

Zalesky, Jahresber. d. Chem. 1866, S. 757; Hoppe, Ebend. 1862, S. 547; Wicke, Ann. Ch. Pharm. 90, S. 100; Greene, Jahresber. d. Chem. 1853, S. 615; Baumert, Ebend. 1851, S. 595; Claus, Ebend. 1852, S. 981; Horsford, Ann. Ch. Pharm. 139, S. 202. — ⁴⁾ Knox, J. pr. Chem. 9, S. 118; 20, S. 172; Gore, Chem. Soc. J. [2] 7, p. 368; Dt. chem. Ges. 1869, S. 62; 1870, S. 38; 1871, S. 131; Louyet, J. pr. Chem. 7, S. 447; Frémy, Ann. ch. phys. [3] 47, p. 5; Pfaundler, Wien. Acad. Ber. 46, S. 258; Kämmerer, J. pr. Chem. 85, S. 454; 90, S. 191; Baudrimont, J. pr. Chem. 7, S. 447; Phipson, J. pr. Chem. 88, S. 63; Reinsch, Jahresber. d. Chem. 1859, S. 105; Prat, Compt. rend. 64, p. 345, 511; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 175; Cillis, Jahresber. d. Chem. 1868, S. 176; Zeitschr. Chem. 1868, S. 660.

das Fluor verbindet sich dann schon im Tageslicht mit Wasserstoff, mit Bor und mit Metallen. Nach Cillis wird so nur Sauerstoff erhalten.

Fluor verbindet sich leicht mit Metallen, mit Wasserstoff und anderen Metalloiden: Silicium, Bor u. s. w., aber nicht mit Sauerstoff. Ein Oxyd des Fluors ist noch nicht bekannt.

Fg.

Fluoranthen nennen Fittig und Gebhard¹⁾ einen aus dem höher siedenden Antheil des Steinkohlentheers erhaltenen festen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{10}$, der wie es scheint identisch ist mit dem Idryl von Goldschmiedt²⁾, welches dieser aus dem Stupp genannten Rückständen von der Quecksilberdestillation in Idria darstellte.

Das Fluoranthen steht zum Fluoren ($C_{13}H_{10}$) wahrscheinlich in gleicher Beziehung wie Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) zum Diphenyl ($C_{12}H_{10}$). Es findet sich hauptsächlich neben Pyren ($C_{16}H_{10}$) in den festen Kohlenwasserstoffen, welche aus den höher siedenden Oelen des Steinkohlentheers erhalten werden. Es lässt sich vom Pyren nur durch wiederholtes Krystallisiren der Kohlenwasserstoffe und ihrer Pikrinsäureverbindungen aus grossen Mengen Alkohol trennen.

Das reine Fluoranthen krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in breiten glänzenden grossen Tafeln, aus concentrirter Lösung in dünnen Nadeln, die sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und in siedendem Alkohol lösen, bei 109° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Der Kohlenwasserstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim schwächeren Erwärmen mit grünlichblauer, bei steigender Temperatur mit blauer und endlich mit brauner Farbe. Wird die Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt, so bildet sich hauptsächlich Dibromfluoranthen $C_{15}H_8Br_2$, welches aus siedendem Schwefelkohlenstoff in glänzenden hell gelblichgrünen Blättchen krystallisirt, die sich sehr schwer in Aether, Eisessig, und in kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff lösen, etwas leichter in siedendem Schwefelkohlenstoff.

Rauchende Salpetersäure bildet Trinitrofluoranthen = $C_{15}H_7(NO_2)_3$, welche in langen glänzenden gelben Nadeln krystallisirt, die selbst beim Sieden in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Eisessig wenig löslich sind, in heisser Salpetersäure sich ziemlich leicht lösen, und aus der Lösung unverändert krystallisiren; sie schmelzen noch nicht bei 300° .

Beim Erhitzen von Fluoranthen mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure bildet sich neben Kohlensäure ein in röthlichgelben Nadeln krystallisirendes bei nahe 188° schmelzendes Chinon²⁾ und Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$, welche aus siedendem Wasser oder Alkohol in langen röthlichgelben Nadeln krystallisirt, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, und bei 192° schmelzen. Die Diphenylenketoncarbonsäure ist mit dem Oxyanthrachinon isomer, aber in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden; sie löst sich leicht in wässerigen Alkalien, und zersetzt die kohlen-sauren Salze. Sie ist eine einbasische Säure; ihre Salze = $C_{14}H_7O_3 \cdot M$ bilden sich leicht durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Alkali; das Kali- und Ammoniak-salz sind löslich. Das Barytsalz $(C_{14}H_7O_3)_2 \cdot Ba + 4H_2O$ krystallisirt aus Wasser in kleinen gelben Warzen oder in schwach gefärbten seidenglänzenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Das Kalksalz $(C_{14}H_7O_3)_2 \cdot Ca + 2H_2O$ krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in goldgelben ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das Silbersalz $C_{14}H_7O_3 \cdot Ag$ wird durch Fällen als flockiger gelblichgrüner schwer löslicher Niederschlag erhalten.

Bei der trocknen Destillation der Diphenylen-carbonsäure verflüchtigt sich ein Theil der Säure unzersetzt, der grössere Theil zerfällt in Kohlensäure und Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Dieselbe Zersetzung findet beim Erhitzen mit Aetzkalk statt. Beim Erhitzen der Säure mit Zinkstaub bildet sich neben einer kleinen Menge eines rothen Körpers nur Diphenylenmethan oder Fluoren.

Wird Diphenylen-carbonsäure in schmelzendes Kali getragen, und die Schmelze nach dem Lösen in Wasser durch Salzsäure zersetzt, so scheidet sich Isodiphen-säure $C_{14}H_{10}O_4 = (C_6H_4)_2 \cdot (COOH)_2$ als weisser körnig krystallinischer Niederschlag ab, der in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Die Säure schmilzt bei 216° ; beim langsamen Erkalten erstarrt sie krystallinisch, rasch abgekühlt bildet sie eine glasige amorphe Masse.

Die Isodiphen-säure ist eine zweiatomige Säure, sie zersetzt die kohlen-sauren Alkalien und Erdalkalien. Das Barytsalz $C_{14}H_8O_4 \cdot Ba + 6H_2O$ krystallisirt

Fluoranthen: 1) Fittig u. Gebhard, Dt. chem. Ges. 1877, S. 2141; Ann. Ch. Pharm. 193, S. 142. — 2) Goldschmiedt, Dt. chem. Ges. 1877, S. 2028.

aus der concentrirten Lösung in luftbeständigen in Wasser leicht löslichen Säulen. Das Kalksalz $C_{14}H_8O_4 \cdot Ca + 2H_2O$ krystallisirt schwierig; beim Verdampfen der wässrigen Lösung einmal abgeschieden löst es sich in Wasser selbst beim Kochen zuerst sehr langsam, und wird sogar beim Kochen mit starker Salzsäure nur wenig angegriffen. Das Silbersalz $C_{14}H_8O_2 \cdot Ag_2$ wird durch Fälln als weisser auch in siedendem Wasser wenig löslicher Niederschlag erhalten; es färbt sich nicht am Licht oder beim Erhitzen auf 100^0 .

Die Pikrinsäureverbindung des Fluoranthens = $C_{15}H_{10} \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ durch Mischen der gesättigten alkoholischen Lösungen der beiden Bestandtheile erhalten, bildet gelbe oder röthlichgelbe glänzende Nadeln, die bei 183^0 (nach Goldschmiedt 184^0) schmelzen und sich aus heissem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren lassen, beim Kochen mit Wasser oder beim Uebergiessen mit Ammoniak aber zersetzt werden und Fluoranthens abscheiden. *Fg.*

Fluorapatit ist Apatit, welcher Fluorcalcium enthält.

Fluorarsen, Fluorbor u. s. w. s. Arsenfluorid, Borfluorid u. s. w.

Fluoren, Diphenylenmethan. Ein im Steinkohlentheer enthaltener Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10} = C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4$, von Berthelot¹⁾ zuerst aus dem Steinkohlentheer dargestellt; von Graebe²⁾ aus Diphenylmethan ($C_{13}H_{12}$) beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, von Fittig³⁾ aus Diphenylenketon ($C_{13}H_8O$) bei der Destillation über Zinkstaub, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150^0 bis 160^0 erhalten; nach Anschütz und Schultze⁴⁾ bildet es sich auch beim Erhitzen von Phenanthrachinon mit gebranntem Kalk, oder mit reinem Natron-Kalk aus Natrium. Nach Barth und Goldschmiedt⁹⁾ ist das Erhitzen von Ellagsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhaltene Ellagen (s. S. 13) von Rembold identisch mit Fluoren. Das Fluoren ist besonders von Barbier⁵⁾ untersucht.

Fluoren wird aus dem über 290^0 bis etwa 350^0 destillirenden Steinkohlentheeröl nach Abscheidung von Anthracen und Naphtalin durch fractionirte Destillation erhalten; der zwischen 295^0 und 310^0 destillirende Antheil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, oder einem Gemenge von Alkohol und Benzol oder aus Eisessig gereinigt. Am reinsten wird Fluoren durch Zersetzung der Pikrinsäureverbindung mittelst alkalischen Wassers erhalten.

Fluoren bildet farblose blätterige Krystalle mit violetter Fluorescenz (nach Fittig ist die Fluorescenz bei reinem Fluoren nur gering); es ist wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich, leicht löst es sich in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 113^0 und siedet bei 295^0 (nach früheren Angaben 300^0 bis 305^0), verflüchtigt sich aber schon beim Kochen mit Wasser. Die Dampfdichte ist gefunden zu 5,66 (berechnet zu 5,78 = 83,0).

Durch Chromsäure wie durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird Fluoren oxydirt; werden die Lösungen von 15 g Fluoren in 3 bis 4 Thln. Eisessig mit 30 g Chromsäure, ebenfalls in 3 bis 4 Thln. Eisessig gelöst, langsam gemengt und dann im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine röthlichgelbe Masse ab, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol Fluorenschinon $C_{13}H_8O_2$ als körnige gelbe Masse erhalten wird, die nahe 182^0 schmilzt, mit Jodwasserstoff auf 180^0 erhitzt wieder Fluoren bildet, und durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 100^0 einen in feinen weissen Nadeln krystallisirenden Körper giebt, wahrscheinlich Fluorenschinon $C_{13}H_{10}O_2$.

Mit Kalilauge erhitzt wird Fluorenschinon zersetzt.

Aus der durch Einwirkung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Fluoren erhaltenen Masse wird nach Herauskristallisiren des Fluorenschinons beim Eindampfen der Mutterlauge Diphenylenketon⁶⁾ erhalten als rothe bei etwa 82^0 schmelzende Masse^{2) 5)}.

Bei der Oxydation von Fluoren durch Chromsäure bilden sich als secundäre Producte Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Phtalsäure. Wenn Fluoren über mässig erhitztes Bleioxyd destillirt wird, so bilden sich verschiedene feste Producte; ein beim Umkrystallisiren gelbe Nadeln bildender, bei 270^0 schmelzender Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_7$ entspricht; und

Fluoren: 1) Compt. rend. 65, p. 465; Ann. ch. phys. [4] 12, p. 222. — 2) Ann. Ch. Pharm. 174, S. 194. — 3) Dt. chem. Ges. 1873, S. 187; 1877, S. 2144. — 4) Ebend. 1876, S. 1400. — 5) Compt. rend. 77, p. 442; 79, p. 1151; Ann. ch. phys. [5] 7, p. 479. — 6) Fittig u. Ostermayer, Dt. chem. Ges. 1872, S. 936. — 7) Dt. chem. Ges. 1875, S. 1048. — 8) Liebermann u. Palm, Dt. chem. Ges. 1875, S. 377. — 9) Dt. chem. Ges. 1878, S. 847. — 10) Fittig u. Schmitz, Ann. Ch. Pharm. 193, S. 134.

ein grosse rothe lebhaft glänzende Krystalle bildender Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$, der bei 183° schmilzt und über 360° siedet; mit Pikrinsäure bildet letzterer eine Verbindung $C_{26}H_{16} \cdot C_6H_3N_3O_7$, braunrothe Krystalle, die bei 178° schmelzen. Wird der letzte Kohlenwasserstoff über erhitzten Zinkstaub geleitet, so bildet sich wieder Fluoren; in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, bildet sich ein in farblosen Nadeln krystallisirender Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, der bei 242° schmilzt [de la Harpe und van Dorp⁷⁾].

Jodwasserstoffsäure⁵⁾ wirkt selbst bei 100° kaum merkbar auf Fluoren ein; beim Erhitzen damit auf 275° wird letzteres zersetzt, zum Theil verkohlt; es bilden sich dabei Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol; bei grösserem Ueberschuss von Jodwasserstoff bilden sich Hexan, Heptan, ferner ein bei etwa 240° siedender Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{28}$, und eine kleine Menge erst über 360° flüchtigen Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich $C_{26}H_{54}$.

Brom wirkt leicht und heftig auf Fluoren ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff und unter Bildung verschiedener Bromverbindungen⁵⁾.

Zur Darstellung von Dibromfluoren $C_{13}H_8Br_2$ wird der Kohlenwasserstoff in 5 bis 6 Thln. Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst, allmählig mit der berechneten Menge Brom, welche auch in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, versetzt; die beim Verdampfen der Lösung bleibende rothe Masse wird nach dem Abwaschen mit Aether aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Das Dibromfluoren bildet voluminöse tafelförmige monokline farblose Krystalle, die fast unlöslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff sind und bei 165° bis 167° schmelzen (154° nach Graebe, gegen 163° Fittig); Kalilauge greift die Verbindung nicht an; beim Glühen mit Kalk bildet sich Diphenyl $C_{12}H_{10}$.

Tribromfluoren $C_{13}H_7Br_3$ bildet sich wie die vorige Verbindung aus Fluoren und Brom, sowie bei Einwirkung von Brom auf Dibromfluoren. Es bildet gelbliche Nadeln, die unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und siedendem Benzol sind, und bei 162° schmelzen.

Tetrabromfluoren wie die vorige Verbindung dargestellt, ist schwierig rein darzustellen.

Monobromfluorendibromid $C_{13}H_9Br \cdot Br_2$ bildet sich beim Zusammenreiben von Fluoren mit Wasser und Brom, sowie beim Einleiten von mit Luft gemengtem Bromdampf in eine Lösung von Fluoren in Schwefelkohlenstoff; beim Verdunsten krystallisirt die Verbindung in hellgelben glänzenden Nadeln, die am leichtesten in Benzol löslich sind. Die Verbindung ist leicht zersetzbar, schon bei wiederholtem Auflösen in der Wärme zersetzt sie sich langsam, augenblicklich bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, wobei sich Dibromfluoren bildet; auch beim Erhitzen auf 150° entwickelt sie ohne zu schmelzen Bromwasserstoff.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fluoren bildet sich Nitrofluoren; beim Erhitzen von Fluoren mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Mononitrofluoren $C_{13}H_9NO_2$; aus einer kochenden Lösung von Alkohol und Benzol scheidet es sich als dunkelrothes Pulver ab, welches bei hoher Temperatur unter Verkohlung schmilzt, und bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure einen harzartigen basischen Körper giebt, der an der Luft unveränderlich ist.

Dinitrofluoren $C_{13}H_8(NO_2)_2$ bildet sich beim längeren Stehen einer Lösung von Fluoren in einem Gemenge gleicher Volumen rauchender Salpetersäure und Eisessig; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich ab; durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Nitrobenzol wird es gereinigt. Es bildet röthlichgelbe Nadeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind, und beim vorsichtigen Erhitzen bei etwa 260° unter Zersetzung schmelzen; rasch erhitzt zersetzt es sich plötzlich unter Entzündung. Nach Fittig¹⁰⁾ krystallisirt das reine Dinitrofluoren aus Eisessig in farblosen Nadeln, die bei nahe 201° schmelzen. Bei der Reduction bildet Dinitrofluoren basische Körper.

Fluoren verbindet sich mit Pikrinsäure beim Lösen der beiden Körper in kochendem Aether oder Benzol; die Verbindung $C_{13}H_{10} \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ bildet aus Aether krystallisirt rothe, aus Alkohol krystallisirt gelbe Nadeln, die bei 80° bis 82° schmelzen; die Verbindung zersetzt sich leicht schon beim Lösen in grossen Mengen von Alkohol, sowie bei Einwirkung von Wasser und von alkalischen Flüssigkeiten.

Fluoren-Pikrylchlorid $C_{13}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$ bildet aus alkoholischer Lösung krystallisirt orangegelbe Nadeln, die bei 70° schmelzen⁸⁾. *Fg.*

Fluorencarbonsäure nennt Friedländer*) die Diphenylenessigsäure.

*) Dt. chem. Ges. 1877, S. 534.

Fluorenylalkohol. Ein secundärer Alkohol $C_{13}H_{10}O$, von Barbier¹⁾ dargestellt; er bildet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam auf in Alkohol gelöstes Diphenylenketon; die Flüssigkeit wird nach beendgter Reaction mit Salzsäure übersättigt, mit Wasser versetzt und abgedampft; beim Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Benzol scheidet sich der Fluorenylalkohol in farblosen harten glänzenden Krystallen ab. Fluorenylalkohol wird auch durch Erhitzen von trockenem diphenylenglycolsäuren Natron²⁾ für sich auf 120° , leichter beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Natronsalzes mit Natronlauge auf 160° erhalten.

Der Fluorenylalkohol ist fast unlöslich in kaltem, und schwer löslich in heissem Wasser; er löst sich leicht in Alkohol und Aether, reichlicher noch in Benzol, aus dieser Lösung krystallisirt er in glänzenden sechsseitigen Tafeln, die bei 153° (151° bis 152°) schmelzen. Mit Chromsäure erhitzt, bildet sich wieder Diphenylenketon.

Wird der Fluorenylalkohol für sich oder nach Zusatz von Essigsäureanhydrid einige Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich Fluorenyläther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$, eine fast farblose harzige und leicht zerreibliche Masse, kaum löslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Benzol; sie schmilzt bei 290° . Derselbe Körper bildet sich nach Friedländer²⁾ beim Erhitzen der Diphenylglycolsäure.

Essigsäure-Fluorenyläther $C_{13}H_9 \cdot C_2H_3O_2$ bildet sich durch mehrstündiges Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Fluoren auf 100° ; beim Eingiessen der Masse in Wasser scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Auflösen in Aether mit sehr wenig Kalk und etwas Chlorcalcium versetzt, um Säure und Wasser zu entziehen, beim Verdampfen krystallinisch erstarrt; beim Umkrystallisiren bilden sich fast farblose Krystallblättchen, die bei 75° schmelzen und beim Erhitzen mit Barytwasser auf 120° vollständig verseift werden. *Fg.*

Fluoresceïn, Diresorcinphtaleïn, Resorcin-Phtaleïn-anhydrid. Von Baeyer¹⁾ (1871) entdeckt, und von ihm und von Fischer²⁾ untersucht $= C_{20}H_{12}O_5 = C_8H_2O_3(C_6H_5O)_2$; nach Baeyer ist die Formel $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \cdot C_6H_3 \\ CO \cdot C_6H_3 \end{matrix} O \cdot OH$.

Fluoresceïn bildet sich bei längerem Erhitzen von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid ($C_8H_4O_3$) mit 7 Thln. Resorcin ($2C_6H_6O_2$) auf 195° bis 200° , bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und die Masse fest geworden ist; die Schmelze wird mit Alkohol ausgewaschen; das zurückbleibende Fluoresceïn wird in nicht zu viel verdünnter Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, und der Niederschlag aus Alkohol oder Holzgeist umkrystallisirt, oder in Aether gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, worauf beim Verdunsten das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallen sich abscheidet. Ganz rein wird es durch Zersetzung des Diacetylfluoresceïns (s. S. 275) mit alkoholischer Kalilösung und Füllen mit Essigsäure erhalten. Es bildet sich auch neben Kohlensäure beim Erhitzen von Salicylsäure und Resorcin mit Oxalsäure und Glycerin⁷⁾.

Das gefällte Fluoresceïn bildet gelbe Flocken ($C_{20}H_{12}O_5 \cdot H_2O$), aus Alkohol umkrystallisirt ein dunkelrothes Pulver ($C_{20}H_{12}O_5$), beim langsamen Verdunsten der Lösung in Holzgeist scheidet es sich in hellgelben Nadeln ab; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heissem Wasser wenig löslich, leichter bei Zusatz von Säuren; Alkohol, Holzgeist und Aether lösen das frisch gefällte Fluoresceïn leicht, das krystallisirte schwer und nur nach längerem Kochen; Eisessig löst es in der Wärme ziemlich leicht, Chloroform und Benzol nur wenig. Die alkoholische Lösung ist gelbroth und zeigt grüne Fluorescenz, die Lösung in Aether ist hellgelb ohne Fluorescenz.

Fluoresceïn färbt Seide und Wolle ohne Anwendung von Beizen echt gelb mit einem schwachen Stich ins Rothe. Es bleibt noch bei 280° unverändert, über 290° zersetzt es sich. Es löst sich leicht in wässerigen reinen und kohlen-säuren Alkalien; die concentrirte Lösung ist dunkelroth nicht fluorescirend; die verdünnte Lösung ist gelb mit prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz, die beim Sättigen mit Säuren (nicht mit Kohlensäure) verschwindet, daher Krüger³⁾ Fluoresceïn als Indicator bei alkalimetrischen Proben anwendet.

Schwefelsäure löst Fluoresceïn schon in der Kälte, leichter in gelinder Wärme, aus der dunkelrothen Lösung scheidet Wasser gelbe Flocken ab, welche noch

Fluorenylalkohol: 1) Compt. rend. 79, p. 1151; 80, p. 1396; Ann. ch. phys. [5] 7, p. 504. — 2) Friedländer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 533.

Fluoresceïn: 1) Dt. chem. Ges. 1871, S. 558, 662; Ann. Ch. Pharm. 183, S. 2. — 2) Dt. chem. Ges. 1874, S. 1211. — 3) Ebend. 1876, S. 1572. — 4) Ebend. 1876, S. 1572. — 5) Hagenbach, Pogg. Ann. 146, S. 399. — 6) Dt. chem. Ges. 1878, S. 1342. — 7) Guyard, Bull. soc. chim. Paris (1878) 29, p. 249. — 8) Willm, Bouchardat u. Girard, Dt. chem. Ges. 1878, S. 1950. — 9) Compt. rend. 85, p. 1144; Dingl. pol. J. 228, S. 86.

unverändertes Fluoresceïn enthalten. Wird Schwefelsäure längere Zeit mit Fluoresceïn auf 100° erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von kaltem Wasser ein Zersetzungsproduct $C_{20}H_{12}O_5 \cdot SO_3$ in rothen Flocken ab, die sich in kaltem Wasser mit rother, in Aether mit rothvioletter, in Alkalien mit grünblauer Farbe lösen; Säuren fällen den Körper wieder aus dieser Lösung. Dieser Körper zerfällt rasch beim Erhitzen mit Wasser, oder mit alkalischen Flüssigkeiten in Fluoresceïn und Schwefelsäure. Es wird durch Zinkstaub in alkalischer Lösung leicht reducirt; Säuren fällen aus der rothen Lösung gelbe Flocken.

Brom wirkt energisch auf Fluoresceïn ein, es bilden sich Substitutionsproducte (s. S. 276). Chlor wirkt leicht zerstörend ein; Phosphortrichlorid wirkt selbst bei Siedhitze nicht auf Fluoresceïn; beim Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 100° bildet sich das Chlorid des Fluoresceïns²⁾ $C_{20}H_{10}O_3 \cdot Cl_2$, kleine farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, welche bei 252° schmelzen und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die in farblosen Blättchen krystallisirende bei 230° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{12}O_3 \cdot Cl_2$ geben. Das Fluoresceïnchlorid giebt beim Erhitzen mit Kalkmilch auf 250° wieder Fluoresceïn; unter 200° findet keine Einwirkung statt.

Aus einer mit Chlorkalk versetzten wässerigen Lösung von Fluoresceïn fällt auf Zusatz von Salzsäure ein chlorhaltender Farbstoff das Aureosin, der mit Salpetersäure nitrit einen anderen Farbstoff das Rubeosin giebt. Beide Farbstoffe sind in Wasser unlöslich, in wässerigen Alkalien leicht löslich; in angesäuertem Lösung färben sie Wolle und Seide unmittelbar roth⁸⁾.

Jod bildet mit Fluoresceïn leicht Substitutionsproducte, während Jodwasserstoff selbst bei 250° nicht verändernd einwirkt.

Nicht zu starke Oxydationsmittel wirken nicht auf Fluoresceïn ein; concentrirte Salpetersäure bildet Nitrofluoresceïn (s. S. 279).

Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge bildet Fluoresceïn eine dunkelviolette Lösung, aus welcher Lösung Säuren einen gelben Niederschlag abscheiden, wahrscheinlich das eigentliche Diresorcïn-Phtaleïn, welches sich in verdünnter alkalischer Lösung wieder in das Anhydrid des Fluoresceïns verwandelt.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Fluoresceïn erst bei höherer Temperatur zersetzt; bei nicht zu weit gehender Zersetzung bildet sich zuerst unter Abscheidung von 1 Mol. Resorcïn ($C_6H_6O_2$) Monoresorcïnphtaleïn = $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O = C_8H_4O_3 \cdot (C_6H_6O_2) + H_2O$, welches farblose perlmutterglänzende Krystalle bildet, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und in Alkali löslich sind; sie schmelzen bei 200° . Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt das Monoresorcïnphtaleïn ($2 C_{14}H_{10}O_5$) in sublimirendes Phtalsäureanhydrid ($C_8H_4O_3$) und Diresorcïnphtaleïn oder Fluoresceïn ($C_{20}H_{12}O_5$) und $2H_2O$. Leichter bildet sich das Fluoresceïn beim Schmelzen von Monoresorcïnphtaleïn mit Resorcïn.

Wird Fluoresceïn mit Kalihydrat hinreichend stark erhitzt, so zersetzt es sich vollständig in Resorcïn und Benzoësäure.

Wird es in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt, so bildet sich farbloses Fluoresceïn, welches beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösung als farbloser firnissartiger Ueberzug zurückbleibt; es bildet mit Alkalien farblose Lösungen, die an der Luft allmählig Sauerstoff aufnehmen, unter Rückbildung von Fluoresceïn; Chromsäure bewirkt die Oxydation sogleich.

Bei Einwirkung von Acetyl- oder Benzoylchlorid bilden sich Acetyl- und Benzoylderivate; bei Einwirkung von Aethylverbindungen Aethylderivate (s. S. 276).

Fluoresceïn ist eine schwache Säure; sie bildet leicht lösliche nicht krystallisirbare Salze. Die concentrirten Lösungen der Alkalisalze sind dunkelroth, wenn verdünnt im durchfallenden Licht gelbroth und zeigen dann prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz⁴⁾. Beim Kochen mit kohlensaurem Baryt bildet sich eine blutrothe Lösung, welche concentrirt und mit Alkohol versetzt ein carmoisinrothes Pulver giebt, welches aus Wasser umkrystallisirt blätterige Krystalle $C_{20}H_{10}O_5 \cdot BaO + 9H_2O$ giebt. Das Kalksalz, durch Kochen von Fluoresceïn und kohlensaurem Kalk dargestellt, bildet nach dem Eindampfen rothbraune Nadeln $C_{20}H_{10}O_5 \cdot Ca + 4H_2O$, welche einmal abgeschieden ziemlich schwer löslich sind (Schreder⁹⁾).

Derivate des Fluoresceïns.

I. Acetylfluoresceïn.

Diacetylfluoresceïn $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}O_5 \cdot (C_2H_3O)_2$. Es bildet sich beim Erhitzen von Fluoresceïn mit 3 bis 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 140° am Rückflusskühler; nach beendigter Reaction scheidet sich auf Zusatz von Alkohol Diacetylfluoresceïn in farblosen Nadeln ab, die in Alkohol und Holz-

geist schwer löslich sind, unlöslich in Aether oder Benzol, leicht löslich in Eisessig und heissem Aceton; die Verbindung ist unlöslich in wässrigen Alkalien, beim Kochen damit wird sie zerlegt unter Bildung von Fluorescein und essigsäurem Salz. Durch Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, durch Salzsäure beim Erhitzen in analoger Weise zerlegt.

II. Aethylfluorescein.

Bildet sich* beim mehrstündigen Erhitzen von Fluorescein-Salzen in dem 10fachen Alkohol gelöst mit der nöthigen Menge Bromäthyl auf etwa 120°.

1. Monoäthylfluorescein $C_{20}H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$ wird durch Erhitzen der alkoholischen Lösung von Fluorescein-Kali mit Bromäthyl auf 120° erhalten; nach dem Verdampfen des Alkohols wird die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron versetzt, mit Aether extrahirt, die Aetherlösung zur Krystallisation verdampft; der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, giebt beim Verdunsten das krystallisirte Monoäthylfluorescein in hellgelben Nadeln, die in Alkohol, Holzgeist, Benzol und Chloroform löslich sind; beim Verdunsten der Lösung bleibt ein Syrup, der mit Aether gemischt beim Verdunsten wieder krystallisirt; die Krystalle sind in Aether schwer löslich; sie schmelzen bei 156°, und sind in kautischer und kohlen-saurer Natronlauge unlöslich; beim Erhitzen damit bildet sich Fluorescein.

In kaltem Schwefelsäurehydrat löst sich die Aethylverbindung mit grünlich-gelber Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und Neutralisiren mit Alkali scheidet sich unverändertes Aethylfluorescein ab. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird es zersetzt.

2. Diäthylfluorescein $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Wird durch Erhitzen von Fluorescein-Silber mit Bromäthyl und Alkohol auf 120° erhalten, und scheidet sich nach dem Verdampfen des Alkohols auf Zusatz von Wasser ab. Die mit kohlen-saurem Natron von Fluorescein gereinigte Aethylverbindung krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Tafeln, welche sich in Alkohol und Aether schwer lösen; die alkoholische Lösung fluorescirt lebhaft gelb. Diese Aethylverbindung wird beim Erhitzen von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen, von concentrirter Natron-lauge oder Schwefelsäure aber zersetzt.

III. Benzoylfluorescein.

Dibenzoylfluorescein $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. Bildet sich beim Erhitzen von 1 Thl. Fluorescein mit 4 Thln. Benzoylchlorid auf 140°. Durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aceton werden farblose Krystalle von Benzoylfluorescein erhalten, die sich leicht in heissem Aceton, schwer in Alkohol, Holzgeist oder Aether lösen, bei 215° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verkohlen.

IV. Bromfluorescein.

Bildet sich leicht bei Einwirkung von Brom auf in Alkohol oder Eisessig suspendirtes Fluorescein; es bildet sich je nach der Menge des Broms: Mono-, Di- oder Tetrabromfluorescein, ein Tribromfluorescein ist noch nicht dargestellt. Wird zu 1 Mol. in Alkohol oder Eisessig suspendirtes Fluorescein 1 Mol. Brom gesetzt, so bildet sich sogleich eine braune Lösung, welche wahrscheinlich ein Additions-product enthält.

1. Monobromfluorescein $C_{20}H_{11}BrO_5$. Wird zu dem in 4 Thln. Eisessig suspendirtes Fluorescein 1 Mol. Brom in 4 Thln. Eisessig gelöst gemischt, so erstarrt die braune Lösung rasch zu einem Brei, und nach dem Absaugen der Mutterlauge bleibt eine gelbrothe amorphe Substanz, wahrscheinlich Monobromfluorescein, welche in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol, Holzgeist, Aceton und in heissem Eisessig leicht löslich ist, aber nicht krystallisirt erhalten ist. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich keine Acetylverbindung.

2. Dibromfluorescein $C_{20}H_{10}Br_2O_5$. Bildet sich leicht bei Einwirkung der Lösung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. in Eisessig suspendirtes Fluorescein. Es krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln mit dunkelgrünem Glanz, die sich schwer in Alkohol, Essigäther und Eisessig lösen; und bei 260° bis 270° schmelzen. Sie lösen sich in Alkalien; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Diacetyldibromfluorescein $C_{20}H_8Br_2O_5 \cdot (C_2H_3O)_2$, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 180° sich röthen und nahe 210° schmelzen.

3. Tetrabromfluorescein $C_{20}H_8Br_4O_5$. Als Eosin in den Handel gebracht. Bildet sich beim Mischen einer 20 procentigen Bromlösung in Eisessig zu einer Lösung von 1 Thl. Fluorescein in 4 Thln. Eisessig, und krystallisirt beim Stehen in gelbrothen Krystallen. Ganz rein wird Eosin aus der Lösung des

reinen Kalisalzes durch Fällen mit Mineralsäuren als rothgelber amorpher Niederschlag erhalten.

In Wasser ist Eosin fast gar nicht löslich, auch in Chloroform und Benzol ist es fast unlöslich; in Alkohol ist das amorphe viel leichter löslich als das krystallisirte, die rothgelbe Lösung fluorescirt nicht, die geringste Spur Alkali bewirkt aber gelbgrüne Fluorescenz. In siedendem Eisessig ist es wenig löslich.

Wird eine etwas verdünnte Lösung von Fluoresceïnkalium in Kalilauge mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so bildet sich ein röthlichgelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Hydrat $C_{20}H_8Br_4O_5 \cdot H_2O$, das sich leicht in Eisessig löst, in welcher Lösung Wasser einen röthlichgelben krystallinischen Niederschlag bewirkt; in Alkalien ist es mit blauer Farbe löslich.

Aus der Lösung von Tetrabromfluoresceïn in Alkohol krystallisirt eine Alkoholverbindung = $C_{20}H_8Br_4O_5 \cdot C_2H_6O$; die Krystalle verlieren schon bei 100° den Alkohol.

Zersetzungen des Tetrabromfluoresceïns. Beim Erhitzen gleicher Gewichte von Phosphorpentachlorid und Tetrabromfluoresceïn auf 100° bildet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas Tetrabromfluoresceïn-dichlorid $C_{20}H_6Br_4O_3 \cdot Cl_2$, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und mit Lauge in Schwefelsäurehydrat bei 150° gelöst wird, worauf es nach Zusatz von Alkohol erhitzt und dann mit Wasser versetzt wird; das Chlorid scheidet sich danach in fast farblosen Nadeln ab, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, in heisser Schwefelsäure sich lösen, beim Sieden damit aber zersetzt werden. Alkalien zersetzen das Chlorid nicht. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, in höherer Temperatur sublimirt es.

Mit 20 Thln. Schwefelsäurehydrat einige Minuten zum Sieden erhitzt, löst Tetrabromfluoresceïn sich mit dunkel kirschrother Farbe; der durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung erhaltene Niederschlag giebt, in verdünnter Kalilauge gelöst, auf Zusatz von alkoholischem Kali einen dunkelblauen Niederschlag eines Kalisalzes, das in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt, aus heissem Aceton krystallisirt wird. Die dunkel stahlblauen Nadeln sind Heptabromcoeruleïn $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$; es löst sich schwer in Alkohol, Aether, Chloroform und anderen Lösungsmitteln, am leichtesten in heissem Aceton.

Wird Tetrabromfluoresceïn mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt, so bildet sich Acetyltetrabromfluoresceïn, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, die in Alkohol, Holzgeist und Aceton schwer löslich ist, leichter löslich in siedendem Benzol oder Chloroform. Die Krystalle werden bei 180° roth und schmelzen bei 270° . Alkoholische Kalilauge zersetzt die Verbindung leicht.

Beim Kochen mit überschüssiger wässriger Natronlauge wird das Tetrabromfluoresceïn ähnlich wie Fluoresceïn zersetzt; die zuerst gelbrothe Lösung wird schmutzig violett, dann blau, danach grün, rothbraun und zuletzt hellgelb; es wird zuerst Wasser aufgenommen; Säuren fällen aus der blauen Lösung einen schwach röthlichgelben Niederschlag $C_{20}H_8Br_4O_5 + H_2O$, der sich leicht in Eisessig löst; in Alkalien ist er mit blauer Farbe löslich. Wird das Tetrabromfluoresceïn mit starker Natronlauge längere Zeit gekocht, oder damit auf 140° erhitzt, so bildet sich Dibrommonoresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5$, welches nach dem Fällen mit Säuren aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt farblose Tafeln bildet, die in Wasser fast unlöslich sind, in Alkohol sich mit gelber Farbe lösen und bei nahe 220° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen aber zersetzt werden.

Neben dem Dibrommonoresorcinphtaleïn bildet sich durch Zersetzung des Tetrabromfluoresceïns mit Kalilauge auch Dibromresorcin $C_6H_4Br_2O_2$, welches nach dem Fällen des Dibromresorcinphtaleïns aus der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether erhalten wird; es bildet farblose Nadeln, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind, und bei 93° schmelzen.

Natriumamalgam entfärbt das Tetrabromfluoresceïn rasch, es bildet sich Fluoresceïn, welches sich an der Luft zu Fluoresceïn oxydirt. — In ähnlicher Weise wird Tetrabromfluoresceïn in alkalischer Lösung durch Erhitzen mit Zinkstaub reducirt.

Verbindungen des Tetrabromfluoresceïns.

Das Tetrabromfluoresceïn ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, die Salze sind $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot M_2$. Die löslichen Alkalisalze (1 Thl. Kalisalz in 150 Thln. Wasser gelöst) des Tetrabromfluoresceïns geben mit Silber- und Bleisalz rothe, mit Kupfersalz rothbraune, mit Alaun, Zinksalz, Eisensalz, Mangansalz und Zinnchlorür rothgelbe amorphe Niederschläge. Das Kalisalz giebt mit Quecksilberchlorid sogleich einen krystallinischen Niederschlag; aus einer Mischung des Kali-

salzes mit einem Cadmium- oder Nickelsalz scheiden sich beim längeren Stehen, aus der Mischung mit Chlorcalcium oder Chlorbarium beim raschen Eindampfen Krystalle des betreffenden Salzes ab. Wird frisch gefälltes Eosin mit Zinkoxydhydrat zusammengerieben, so bildet sich ein rother Lack; auch beim Fällen des Kalisalzes von Tetrabromfluoresceïn mit Alaunlösung wird rother Thonerdelack, beim Fällen mit Zinkvitriol gelber Zinklack erhalten. Turpin⁹⁾ macht auf die Verwendbarkeit dieser nicht giftigen Lacke aufmerksam.

Ammoniumsalz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot (NH_4)_2$. Beim Concentriren einer Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak erstarrt die Masse zu einem aus feinen rothen Nadeln bestehenden Krystallbrei; die Krystalle verlieren beim Trocknen etwas Ammoniak.

Bariumsalz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot Ba + 2H_2O$. Bildet sich beim Erhitzen der Mischung von mässig concentrirten Lösungen von Kalisalz und von Chlorbarium. Die tafelförmigen Krystalle sind im durchfallenden Licht gelbroth, im reflectirten Licht gelbgrün; sie sind schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; die gelbrothe Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Bei 120^0 getrocknet ist das Salz wasserfrei.

Bleisalz. Das Kalisalz giebt mit Bleiacetat einen rothbraunen amorphen Niederschlag von basischem Salz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot Pb + Pb(OH)_2$, der nach dem Trocknen eine grünlänzende Oberfläche zeigt, und in Wasser und Alkohol etwas löslich ist.

Bleinitrat giebt mit Kalisalz einen rothbraunen amorphen Niederschlag, der hauptsächlich neutrales Salz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot Pb$ ist.

Cadmiumsalz scheidet sich aus nicht zu concentrirten Lösungen beim Stehen in glänzenden wasserhaltenden Krystallen ab, die bei durchfallendem Licht gelbbraun, im reflectirten Licht grünlichgelb metallisch glänzend sind; bei 100^0 getrocknet erscheint das Salz rein grün.

Calciumsalz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot Ca + \frac{1}{2}H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der gemischten Lösungen von Kalisalz und Chlorcalcium in gelbrothen Nadeln ab, die schwachen grünen Glanz zeigen, in Wasser sich ziemlich leicht lösen und bei 100^0 getrocknet wasserfrei sind.

Kaliumsalz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot K_2 + 6H_2O$ ist das „wasserlösliche Eosin“ des Handels; es scheidet sich aus einer Lösung von überschüssigem Fluoresceïn in Kalilauge, nach dem Filtriren und Concentriren in undeutlichen undurchsichtigen Krystallen aus. Aus einer Lösung von 2 Thln. Kalisalz in 1 Thl. warmem Wasser scheiden sich nach Zusatz von 2 Thln. Alkohol beim Stehen grosse blätterige trikline Krystalle $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot K_2 + 5H_2O$ aus, die blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe zeigen, und im durchfallenden Licht roth sind; zerrieben bildet das Salz ein rothes Pulver. Das Kalisalz löst sich in 2 Thln. Wasser, die concentrirte wässrige Lösung ist dunkel gelbroth, die verdünnte Lösung ist rothgelb mit grünelber Fluorescenz; die concentrirte Lösung ist in dünnen Schichten rosa, die sehr verdünnte Lösung auch in dickeren Schichten rosa mit starker Fluorescenz. Beim schnellen Eindampfen der wässrigen Lösung bleibt das Kalisalz als amorpher Firniss mit lebhaft gelbgrünem Metallglanz zurück. Das Kalisalz löst sich schwierig in Alkohol, aus der gesättigten Lösung in absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten rothbraune Krystalle mit grünelber Oberflächenfarbe ab, wahrscheinlich $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot K_2 \cdot C_2H_6O$. Bei 120^0 entweicht der Alkohol.

Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes mit überschüssiger möglichst concentrirter Kalilauge versetzt, so bildet sich ein rothgelber Niederschlag; beim Erwärmen der Flüssigkeit auf 100^0 bildet sich dann eine blaue Lösung, die auch nach dem Verdünnen blau erscheint; beim Stehen verschwindet die Farbe bei der verdünnten, nicht bei der concentrirten Lösung.

Silbersalz $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot Ag_2 \cdot H_2O$. Wird durch Fällen als dunkelrother amorpher Niederschlag erhalten, der in reinem Wasser und auch in Alkohol etwas löslich ist. Das trockne Salz erscheint als lebhaft grünlänzende Masse. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 150^0 löst das Salz sich und bildet beim Erkalten mikroskopische Krystalle, die fast schwarz und nur in dünnen Schichten roth erscheinen.

4. Tetrabromfluoresceïn-Aether. Es sind zwei isomere saure Aether, ein rother und ein farbloser dargestellt, und ein neutraler Aether.

a. Rotes Monäthyltetrabromfluoresceïn, Erythrin $C_{20}H_7Br_4O_5 \cdot C_2H_5$. Wird Tetrabromfluoresceïn mit ätherschwefelsaurem Kali in 15 Thln. Alkohol gelöst einige Stunden auf 140^0 bis 150^0 erhitzt, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu einer Gallerte, in welcher grünlänzende Krystalle von Erythrin-Kalium sich zeigen, welche letztere bei Zusatz von Wasser ungelöst bleiben; nach dem Lösen der Krystalle in 50procentigem Alkohol scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure das Erythrin als amorpher gelber Niederschlag, oder bei verdünnten Lösun-

gen in rothen Nadeln mit grünem Metallglanz ab. Diese Aethylverbindung bildet sich auch neben anderen Producten beim Erhitzen von Bromäthyl mit in Alkohol gelöstem Tetrabromfluoresceïn-Kali. Das Erythrin löst sich nicht in Wasser, reichlich in siedendem Alkohol, leichter in Chloroform oder warmem Eisessig; aus einer Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig, die mit Wasser bis zur Trübung versetzt ist, scheidet es sich in schönen rothen Krystallen ab.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich wieder Tetrabromfluoresceïn.

Erythrin-Kalium $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot C_2H_5 \cdot K + H_2O$, wie oben angegeben dargestellt, bildet rhomboëdrische Krystalle mit starkem grünem Metallglanz, zerrieben ist es ein rothes Pulver. Das Salz löst sich schwer in Wasser oder in absolutem Alkohol, leicht in heissem 50 proc. Alkohol.

Die concentrirte Lösung ist gelblichroth, nach dem Verdünnen rothgelb oder rosa mit gelbgrüner Fluorescenz. In reinem oder kohlensaurem Kali ist das Salz wenig löslich, beim Kochen mit kaustischer Lauge wird es zersetzt. Bleisalz wie Silbersalz fällen die Lösung des Erythrinkaliums in wässrigem Weingeist, die amorphen Niederschläge sind im auffallenden Licht roth, im durchfallenden violett.

b. Farbloses Monäthyltetrabromfluoresceïn $C_{20}H_7Br_4O_5 \cdot C_2H_5$. Diese der vorhergehenden isomere Verbindung bildet sich beim Erhitzen des Tetrabromfluoresceïn-Silbers mit überschüssigem Bromäthyl oder Jodäthyl und Alkohol auf 100^0 ; es bilden sich gelbe feine Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus mit Kali versetztem 50 proc. Alkohol umkrystallisirt werden; die gereinigten Krystalle sind farblos; sie lösen sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Diese Verbindung löst sich wenig in kohlensaurem Alkali, Säuren fällen sie aus dieser gelblich gefärbten Lösung in amorphen Flocken, durch Erhitzen mit Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt. Das Natronsalz giebt mit Blei- oder Silbersalz gelblichweisse Niederschläge.

c. Diäthyltetrabromfluoresceïn $C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot (C_2H_5)_2$. Bildet sich neben der farblosen Monäthylverbindung beim Erhitzen des Silbersalzes von Tetrabromfluoresceïn, oder von Erythrin-Silber mit Jodäthyl oder Bromäthyl und Alkohol auf 120^0 . Aus der beim Auskochen mit Alkohol zuerst erhaltenen Lösung werden hauptsächlich die gelben Nadeln des farblosen Monäthyläthers (s. oben) erhalten, die späteren Auszüge geben rothe Krystalle des Diäthyläthers, der ferner auch durch Ausziehen des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Chloroform erhalten wird.

Der Diäthyläther bildet kleine rothe rhomboëdrische Krystalle, die sich leicht in Eisessig und Chloroform, schwierig in Alkohol oder Aether lösen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt diesen Aether beim Erhitzen, ebenso kochende alkoholische Kalilauge; wässrige Kalilauge wirkt selbst bei anhaltendem Kochen nicht merkbar zersetzend ein.

5. Methyltetrabromfluoresceïn, Methylerythrin $C_{20}H_7Br_4O_5 \cdot CH_3$. Wie die Aethylverbindung dargestellt, bildet kleine rothe nadelförmige Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe, die sich ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Alkohol lösen.

V. Nitrofluoresceïn.

1. Dinitrofluoresceïn bildet sich neben höheren Nitroverbindungen bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine auf 0^0 erkaltete Lösung von Fluoresceïn in Schwefelsäure; durch Füllen mit Wasser wird unreines Dinitrofluoresceïn als rothgelber Niederschlag erhalten; es löst sich in Alkohol und in Kalilauge, die letztere Lösung ist rothbraun und wird beim Erhitzen zuerst roth, dann blau. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Diacetyldinitrofluoresceïn $C_{20}H_8(NO_2)_2O_5 \cdot (C_2H_3O)_2$, welches in schwach gelblichen Nadeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Holzgeist schwer löslich, in warmem Eisessig leicht löslich sind.

Durch Erwärmen mit verdünnter wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird die Acetylverbindung zersetzt; Säuren geben dann einen hellgelben Niederschlag, der in Aether gelöst und mit Alkohol versetzt beim Verdampfen rothe glänzende Krystalle von Dinitrofluoresceïnhydrat $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ giebt, die bei 100^0 nicht merkbar an Gewicht verlieren. Sie lösen sich in Kalilauge mit blauer, nach dem Verdünnen violetter Farbe.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird das Dinitrofluoresceïn reducirt, es bildet sich eine Base, wahrscheinlich Diamidofluoresceïn, deren Chlorwasserstoffsalz krystallisirt und mit Platinchlorid ein leicht zersetzbares Doppelsalz bildet.

2. Tetranitrofluoresceïn $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$. Bildet sich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Fluoresceïn in der Wärme; durch Zusatz von Wasser

und Umkrystallisiren aus Eisessig wird es in farblosen warzenförmigen Krystallen erhalten. Diese sind unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und in Alkohol, etwas leichter lösen sie sich in Eisessig (in etwa 50 Thln.) mit gelber Farbe, in Alkalien lösen sie sich mit gelbrother Farbe. Bei 200° zersetzt sich die Nitroverbindung nicht, bei höherer Temperatur färbt sie sich roth und schmilzt unter Zersetzung, und verpufft schliesslich mit Heftigkeit.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, bildet das Tetranitrofluorescein eine Base, deren Chlorhydrat krystallisirt, aber leicht sersetzbar ist, und sich in Alkalien mit blavioletter Farbe löst.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet das Tetranitrofluorescein eine in farblosen Nadeln krystallisirende, in Alkohol schwer lösliche Acetylverbindung.

Tetranitrofluorescein färbt Wolle echt rothgelb.

3. Bromnitrofluorescein bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bromfluorescein, wie von Brom auf Nitrofluorescein.

4. Dibromdinitrofluorescein $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$. Wird erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dibromfluorescein, wie bei Einwirkung von Brom auf Di- oder Tetranitrofluorescein; es bildet gelbe glänzende Nadeln, die in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind; die alkoholische Lösung ist gelb, zeigt aber nicht Fluorescenz; essigsäures Blei oder Silbernitrat geben braunrothe, in durchfallendem Licht violette Niederschläge. In Alkalien löst es sich, die gelbrothe Lösung wird beim Erhitzen gelb, und Säuren scheiden nun einen farblosen Körper ab. *Fg.*

Fluorescein-Carbonsäure. Ein Product der Einwirkung von Resorcin auf Trimellithsäure, von Schreder *) dargestellt (s. Mellithsäure).

Fluorescenz s. unter Licht.

Fluorescein s. unter Fluorescein.

Fluoride, Fluorüre, Fluormetalle. Verschiedene Metallfluoride kommen in der Natur vor, so besonders Calciumfluorid (Flussspath), Natrium-Aluminiumfluorid (Kryolith), Ceriumfluorid, Ytrociumfluorid u. a. m. Manche Mineralien enthalten kleinere Mengen Fluoride in Verbindung, so Topas, Pykmit, die Fluorapatite u. a., oder nur eingemengt. — In manchem Wasser ist Fluorid von Alkali- oder Erdalkalimetall in kleiner Menge enthalten.

Die Fluoride bilden sich zum Theil direct bei Einwirkung von Fluorwasserstoff auf manche Elemente: Silicium, Bor, Titan, Eisen und andere Metalle, sowie bei Zersetzung der Oxyde, Oxyhydrate oder der kohlen-sauren Salze mittelst Fluorwasserstoff, oder mittelst eines Gemenges von Fluorcalcium und Schwefelsäure. Nach Thomsen ⁴) verhält sich die Flusssäure H_2F_2 gegen Kieselsäure wie eine einatomige Säure (F_2H) . H.

Bei Zersetzung der Oxyde treten 2 At. Fluor an die Stelle von 1 At. Sauerstoff. Die flüchtigen sowie die unlöslichen Fluoride können auch durch doppelte Zersetzung erhalten werden.

Die Fluoride sind vielfach den Chloriden ähnlich, und die krystallisirbaren sind oft isomorph mit denselben.

Die Fluoride der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und reagiren alkalisch, leicht löslich sind auch die Fluoride von Zinn und Silber; die Fluoride von Eisen, Strontian und Cadmium sind etwas schwerer löslich, die Fluoride von Calcium, Barium, Aluminium und die Fluoride der schweren Metalle sind meistens unlöslich in Wasser. Viele Fluoride sind flüchtig: die von Bor, Arsen, Antimon, Titan, Silicium, Chrom, Zinn, Quecksilber u. a. — Manche Metallfluoride sind ohne Zersetzung schmelzbar und begünstigen das Schmelzen von anderen Metallverbindungen, besonders von Silicaten u. s. w., daher ihre Anwendung als „Flussmittel“, als welches seit älteren Zeiten das Fluorcalcium dient, welches daher seinen Namen „Flussspath“, *Spathum fluoricum*, hat. In neuerer Zeit ist Fluorcalcium (Rückstand der Kryolith-Soda-Industrie) als Zusatz bei der Darstellung von Glas verwendet, wodurch das Glas leichter schmelzbar und stärker werden soll ⁵).

Viele Fluoride werden durch Elektrolyse zersetzt unter Abscheidung von Metall einerseits und Fluor andererseits, welches letztere sich aber leicht mit dem Material der Anode verbindet (s. S. 270).

*) Dt. chem. Ges. 1878, S. 1340.

Fluoride etc.: ¹) St. Claire-Deville, Ann. Ch. Pharm. 101, S. 197. — ²) Schulze-Sellack, Dt. chem. Ges. 1871, S. 113; Kuhlmann, Pogg. Ann. 10, S. 618. — ³) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869, S. 210, 341; vgl. Borodine, Rep. chim. pur. 1862, p. 234. — ⁴) Dt. chem. Ges. 1870, S. 593. — ⁵) Hagemann u. Jörgensen, Dingl. pol. J. 213, S. 221.

Die nicht flüchtigen Metallfluoride verändern sich wenn ganz trocken beim Erhitzen für sich, oder an trockner Luft nicht, bei Gegenwart von Wasserdampf und Luft geglüht werden viele Fluoride zersetzt, indem Fluorwasserstoff entweicht und Oxyde oder Oxyfluoride sich bilden. Manche Fluoride werden schon beim Kochen mit Wasser oder beim Eindampfen der wässrigen Lösung theilweise zerlegt unter Bildung von Fluorwasserstoff, so dass hierbei Glas und Porzellan angegriffen wird, daher die Lösungen solcher am besten in Platinschalen oder in mit Paraffin überzogenen Glasgefäßen verdunstet, und die Salze auch in solchen Gefäßen oder in Flaschen von Gutta-Percha aufbewahrt werden. Durch Glühen im Wasserstoffstrom werden die Fluoride von Silber, Kupfer, Blei u. a. reducirt unter Bildung von Fluorwasserstoff. — Kohle reducirt die Fluoride nicht. Durch Chlor, Brom und Jod werden viele Fluoride zersetzt (s. S. 270); Chlorwasserstoff zersetzt Fluoralkalimetalle, Fluorcalcium u. a.; die Fluoride von Chrom, Aluminium u. a. werden dadurch nicht zersetzt; beim hellen Glühen von Kryolith in Salzsäuregas bildet sich Chlornatrium, Fluorwasserstoff, und es sublimirt Fluoraluminium¹⁾.

Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich mit einigen Fluormetallen ohne sie selbst bei Glühhitze zu zersetzen²⁾. Schwefelsäurehydrat und Salpetersäurehydrat zersetzen beim Erwärmen die meisten Fluormetalle unter Entwicklung von Flusssäure. Beim Erhitzen der mit Kieselsäure oder mit Silicat gemengten Fluormetalle mit Schwefelsäure bildet sich Fluorsiliciumgas.

Viele Fluormetalle werden auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen unter Bildung von Fluoralkalimetall.

Einzelne Fluoride besonders die der Alkalimetalle verbinden sich mit Fluorwasserstoff zu Fluorhydraten (s. S. 286).

Wie mit Fluorwasserstoff verbinden sich besonders die Fluoralkalimetalle und andere Fluoride unter einander (Fluornatrium-Magnesium) und leicht mit den mehr elektronegativen Fluoriden von Silicium, Bor, Arsen, Antimon, Aluminium, Eisen, Titan, Chrom u. a. zu Doppelfluoriden oder Fluorsalzen, welche leicht direct beim Zusammenbringen der betreffenden Fluoride, oder durch Auflösen der negativen Oxyde in Fluorwasserstoff-Fluorkalium, oder durch Auflösen der entsprechenden Sauerstoffsalze in Flusssäure erhalten werden.

Von den Verbindungen organischer Radicale mit Fluor sind nur wenige bekannt: wie Fluoräthyl, Fluormethyl und einige andere.

Oxyde des Fluors haben bis jetzt nicht dargestellt werden können; es sind einige Oxyfluoride bekannt, Oxyde, in welchen ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist, so ist das dem Kaliumarseniat AsO_3K entsprechende Oxyfluorid $= \text{AsF}_4\text{OK}$.

Fg.

Fluoride, Erkennung und Bestimmung. Einige Fluoride sind gasförmig oder unzersetzt flüchtig; andere widerstehen der Hitze ohne Veränderung zu erleiden. Manche Metallfluoride sind in Wasser, andere in wässriger Flusssäure oder in Salzsäure löslich. Die löslichen Metallfluoride werden durch Chlorbarium gefällt; der weisse voluminöse Niederschlag ist kaum löslich in Wasser, löst sich aber in überschüssiger Salzsäure, und scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak nur unvollständig wieder ab. Chlorcalcium giebt einen weissen gelatinösen Niederschlag, der in der Flüssigkeit anfangs kaum erkennbar ist; auf Zusatz von Ammoniak setzt er sich leichter ab; er ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Flusssäure; er löst sich wenig in der Kälte, leichter beim Erhitzen in Salzsäure; Ammoniak scheidet ihn aus dieser Flüssigkeit in Folge der Löslichkeit in Ammoniak-salz nur unvollständig ab.

Setzt man eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid zu einer concentrirten Lösung von Fluoralkalimetall, so entsteht ein weisser Niederschlag des Doppelsalzes $\text{Fe}_2\text{F}_{10}\text{K}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (s. Bd. II, S. 1112), das sich in überschüssigem Eisenchlorid löst, aus welcher Lösung Alkohol wieder die Verbindung in gelben Flocken fällt.

Wird eine Lösung von Fluoraluminium in Flusssäure mit hinreichend Chlornatriumlösung versetzt, so scheidet sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung des Kryoliths $\text{Al}_2\text{F}_{12}\text{Na}_6$ ab¹⁾.

Chlor, Brom und Jod zersetzen die Fluoride nicht oder nur langsam und unvollständig. Schwefelsäurehydrat damit im Platintiegel erhitzt, zersetzt dagegen

Fluoride, Erkennung etc.: 1) Dt. chem. Ges. 1873, S. 1479. — 2) Nach Nicklès bringen Schwefelsäuredämpfe selbst schon eine schwache Aetzung auf Glas hervor; nach Fresenius ist das bei Anwendung von böhmischem Glase nicht der Fall. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1866, S. 190; Fresen. quant. Analyse 1875, 6. Aufl. S. 431. — 4) J. pr. Chem. 92, S. 385. — 5) Zeitschr. anal. Chem. 1866, 5, S. 205. — 6) Zeitschr. anal. Chem. 1874, S. 64. — 7) Compt. rend. 71, p. 274; 73, p. 273; Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 216.

die meisten vollständig unter Entwicklung von Fluorwasserstoffgas; war zugleich Kieselsäure vorhanden, so bildet sich Fluorsilicium. Phosphorsäureanhydrid zersetzt die wasserfreien Fluoride nicht.

Um selbst sehr kleine Mengen von Fluor zu erkennen, dient besonders das Verhalten des Fluorwasserstoffs gegen Glas, welches dadurch geätzt wird, sowie das Verhalten des Fluorsiliciums gegen Wasser, wodurch es unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Zur Prüfung auf Fluorssäure übergießt man das fein geriebene lösliche oder unlösliche Fluorid in einem Platintiegel mit so viel Schwefelsäurehydrat, dass ein dünner Brei entsteht, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase von hartem Glas (dessen convexe Seite mit Wachs überzogen ist, in welchem mit einer feinen Holzspitze Schriftzüge oder sonstige Zeichen gemacht sind, um die Glasfläche an diesen Stellen blosszulegen), füllt die Höhlung des Glases mit kaltem Wasser, und stellt den Tiegel auf eine warme Platte; nach etwa halbstündiger Einwirkung wird das Wachs entfernt, worauf die Schriftzüge sogleich oder bei sehr geringen Spuren Fluor nach dem vollständigen Reinigen des Glases beim Anhauchen sichtbar werden²⁾.

Ist dem Fluorid ein Silicat oder Kieselsäure beigemischt, oder wird ein durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegbares Fluorid mit Kieselsäure oder einem Silicat gemengt mit Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich alles Fluor als Fluorsilicium, ein farbloses an feuchter Luft starke weisse Nebel bildendes Gas, welches sich mit Wasser zersetzt unter Bildung von Kieselfluorwasser und Abscheidung von Kieselsäurehydrat. Um kleine Mengen Fluorsilicium zu erkennen, leitet man das Gas durch ein innen mit Wasser befeuchtetes Glasrohr, welches dann durch die ausgeschiedene Kieselsäure nach dem Trocknen trübe erscheint. Um Spuren von Fluorsilicium zu entdecken, leitet man das sich entwickelnde Gas durch verdünntes Ammoniak, trennt das gelöste Fluorammonium durch Filtration von der Kieselsäure, dampft die Lösung im Platintiegel ein, und untersucht dann auf Fluor durch Aetzung auf Glas.

Mittelst des Löthrohres prüft man auf Fluormetall, indem die Mineralsubstanz mit auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalz gemengt auf einem rinnenförmig gebogenen Stückchen Platinblech an einem Ende einer an beiden Enden offenen Glasröhre so mit dem Löthrohr erhitzt, dass die Verbrennungsproducte in die Röhre getrieben werden; war Fluormetall vorhanden, so zeigt sich die Glasröhre nach dem Reinigen und Trocknen in Folge der Aetzung matt, während die sauren aus der Röhre entweichenden Gase feuchtes Fernambukpapier gelb färben. — Enthält die Probe neben Fluormetall Kieselsäure, so bildet sich Fluorsilicium, welches in der feuchten Röhre Kieselsäure abscheidet.

Quantitative Bestimmung des Fluors. Bei Verbindungen, die in Wasser löslich sind, wird die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, zuerst mit kohlen saurem Natron übersättigt, und wenn dabei sich Ammoniak entwickelt bis zur vollständigen Vertreibung desselben erwärmt; die filtrirte Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen und Auswaschen im Platintiegel geglüht, das Gemenge von Fluorcalcium oder kohlen saurem Kalk wird darauf mit Essigsäure übersättigt und am besten in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden ist; der Rückstand mit Wasser erhitzt und ausgewaschen, giebt nach dem Trocknen und Glühen Fluorcalcium.

In unlöslichen Fluormetallen, welche keine anderen flüchtigen Bestandtheile enthalten und frei sind von Kieselsäure, kann das Fluor durch indirecte Analyse bestimmt werden, indem die fein gepulverten Fluoride mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt werden; nach dem Abdampfen und Glühen zum Verjagen des Fluors und der überschüssigen Schwefelsäure wird im Rückstande die Menge der Basen oder der Schwefelsäure bestimmt, woraus sich dann die Menge des Fluors berechnet.

Um in wasserhaltenden Fluoriden, welche beim Erhitzen neben Wasser auch Fluorwasserstoff verlieren, das Wasser zu bestimmen, mengt man sie mit einem Ueberschuss frisch ausgeglühten und wieder erkalteten Bleioxyds in einer kleinen Retorte, bedeckt das Gemenge mit wasserfreiem Bleioxyd, und erhitzt dann bis zur Verjagung allen Wassers; der Gewichtsverlust ist hier das Wasser.

Bei Fluorverbindungen, welche durch Schwefelsäurehydrat vollständig zersetzt werden, kann nach Beimengung von reinem ausgeglühten Quarz durch Erhitzen alles Fluor als Fluorsiliciumgas ausgeschieden werden, und dessen Quantität entweder gesammelt und direct gewogen, oder durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmt werden.

Die vollständige Umwandlung der Fluorverbindungen in Fluorsilicium, und die vollständige Absorption desselben erfordert verschiedene Vorsichtsmaassregeln,

und einen passenden Apparat, den Fresenius³⁾ zusammengestellt und beschrieben hat. Das Fluormetall wird sehr fein zerrieben, mit 10 bis 15 Thln. ausgeglühtem reinen Quarzpulver gemengt; das Gemenge wird in einem Kölbchen mit reinem Schwefelsäurehydrat von 1,848 specif. Gew. auf 150° bis 160° erhitzt, während ein andauernder Strom von reiner im Freien gesammelter Luft, nachdem durch Schwefelsäure und Natron-Kalk Wasserdampf und Kohlensäure daraus absorbiert sind, hindurchgeleitet wird.

Das aus dem auf 150° bis 160° erhitzten Kölbchen sich entwickelnde Gas wird zuerst durch zwei Uförmige Röhren geleitet, welche geschmolzenes Chlorcalcium und mit wasserfreiem schwefelsauren Kupfer imprägnirten Bimsstein enthalten, um alles Wasser und etwa beigemengte Schwefelsäure sowie etwa aus dem Chlorcalcium abgeschiedene Salzsäure zurückzuhalten; das gereinigte Gas gelangt durch drei Uförmige Röhren, von welchen das erste mit Wasser befeuchtete Bimssteinstückchen und danach Natron-Kalk und Chlorcalcium enthält, das zweite Röhren enthält noch auf der einen Seite Natron-Kalk, auf der anderen Seite Chlorcalcium, das dritte Röhren enthält mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen; von diesen Röhren gehen die entweichenden Gase durch ein mit Chlorcalcium gefülltes nicht gewogenes Schutzröhrchen ins Freie. Die Gewichtszunahme dieser drei Röhren giebt nun die Menge von Fluorsilicium = SiF_4 an. Doch ist das Resultat meistens um etwas zu hoch, weil sich ein wenig Kohlensäure und schweflige Säure bilden, die auch absorbiert werden. Nach Fresenius ist für je 6 Liter durchgeleitete Luft etwa 0,001 g von der Gewichtszunahme der Absorptionsröhren abzuziehen.

Wenn das Fluorid durch Schwefelsäure leicht und vollständig zerlegt wird, so bringt man es fein gepulvert mit einer hinreichenden Menge von ausgeglühtem gepulverten Quarz in ein Kölbchen, übergießt mit reinem Schwefelsäurehydrat, verschließt das Kölbchen sogleich mit einem doppeltdurchbohrten mit zwei Röhren versehenen Kork, und wägt sogleich. Das eine Röhren bis in die Säure tauchend dient dazu, Luft hindurchzuleiten, das zweite Röhren enthält wasserfreies Chlorcalcium und zweckmäßig wohl auch etwas wasserfreien Kupfervitriol-Bimsstein; man erwärmt zur Entwicklung von Fluorsilicium, und leitet nach beendigter Operation gereinigte trockne Luft durch das Kölbchen zur Entfernung allen Fluorsiliciums. Die Gewichtsabnahme des Apparates giebt die Menge an Fluorsilicium, und daraus an Fluor. Das Verfahren ist einfacher als das von Fresenius, das Resultat aber wohl weniger genau, daher nur brauchbar, wenn die Menge des Fluors nicht zu klein ist.

Kobell⁴⁾ und nach ihm Zalesky⁵⁾ erhitzen das gepulverte Fluorid in einem Platintiegel mit Schwefelsäure, in welchem sich auch eine gewogene Menge von gereinigtem böhmischen Krystallglas befindet, dessen Gehalt an Kieselsäure bekannt ist; aus der Gewichtsabnahme der Glasstückchen soll dann die Menge des Fluorsiliciums und des Fluors berechnet werden. Diese Methode ist nur bei Substanzen brauchbar, welche keine Kieselsäure oder Silicat enthalten.

Liversidge⁶⁾ leitet das nach den angegebenen Methoden erhaltene Fluorsilicium in wässriges Ammoniak, dampft die Flüssigkeit in einer Platinschale vorsichtig ein, bis die gallertartige Kieselsäure sich gelöst hat, und fällt dann durch Zusatz von Chlorkalium und Alkohol alles Fluorsilicium als Kaliumsiliciumfluorid SiF_6K_2 .

Bei Fluoriden, welche durch Schmelzen mit kohlenausem Kali-Natron vollständig zersetzt werden, wird die bei nicht zu hoher Temperatur dargestellte Schmelze in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Chlorcalcium gefällt, und das Gemenge von Fluorcalcium nach der oben angegebenen Methode behandelt. Manche Fluoride werden beim Schmelzen mit kohlenausem Alkali nur unter Zusatz von Kieselsäure vollständig aufgeschlossen; es ist dann in der Schmelze das Fluorsilicium zu bestimmen.

Eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid fällt Fluornatrium, indem sich ein unlösliches weisses Doppelsalz $\text{Fe}_2\text{F}_{10}\text{Na}_4$ bildet; dieses Salz reagirt nicht auf Gerbsäure, Blutlaugensalz, Rhodankalium oder bernsteinsaures Ammoniak; die Reaction des Eisenchlorids auf diese Körper zeigt sich erst, wenn mehr Eisenoxyd zugesetzt ward als zur Bildung des erwärhten Doppelsalzes erforderlich ist. Diese Erfahrung von Nicklès benutzt Guyot⁷⁾ zu einer volumetrischen, auch bei Gegenwart organischer Substanzen anwendbaren Bestimmungsmethode der Fluoralkalimetalle; er versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen von etwas bernsteinsaurem Ammoniak, und setzt dann unter Umschütteln so viel von einer gegen reines Fluornatrium titrirten Eisenchloridlösung hinzu, bis der Niederschlag einen braunen Farbenton zeigt. Es sind bis jetzt Erfahrungen über die Genauigkeit dieser Methode nicht bekannt.

Zur Trennung des Fluorwasserstoffs von Chlorwasserstoff, Brom- und Jodwasserstoff, sowie von Salpetersäure wird die mit etwas überschüssigem kohlen-sauren Alkali versetzte Flüssigkeit, welche kein Ammoniak-salz enthalten darf, mit Chlorcalcium gefällt, und der Niederschlag wie (S. 282) beschrieben behandelt, um reines Fluorcalcium zu erhalten.

Von Schwefelsäure lässt sich Fluorwasserstoff am leichtesten als Fluor-silicium trennen, welches nach einer der angegebenen Methoden bestimmt wird. Ist das Gemenge von Fluorid und Sulfat löslich, so wird die verdünnte Lösung nach Zusatz von kohlen-saurem Natron mit Chlorcalcium gefällt; die kleine Menge von Gyps, welche hier niederfällt, findet sich hernach in der von dem reinen Fluor-calcium abfiltrirten Lösung von essigsäurem Kalk.

Ist ein Phosphat neben dem Fluorid in löslicher Verbindung vorhanden, so wird aus der neutralen Lösung mit Silbersalpeter die Phosphorsäure gefällt, und nach Abscheidung des überschüssigen Silbersalzes mit Chlornatrium das Fluorid mit Chlorcalcium niedergeschlagen.

Aus unlöslichen Verbindungen, welche Phosphorsäure und Fluorid enthalten, kann das letztere als Fluorsilicium abgeschieden und bestimmt werden. Viele Phosphate lassen sich auch durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali aufschliessen, wobei sich, wenn auch das Fluorid aufgeschlossen wird, Fluoralkalimetall und Alkaliphosphat bilden.

Zur Trennung des Fluors von Borsäure wird die Lösung zuerst mit kohlen-saurem Natron ein wenig übersättigt, und dann mit überschüssigem essigsäurem Kalk gefällt; der Niederschlag enthält alles Fluorcalcium neben kohlen-saurem Kalk und etwas borsäurem Kalk, während die Hauptmasse des letzteren Salzes im überschüssigen essigsäurem Kalk gelöst blieb. Beim Behandeln des Nieder-schlages in der wiederholt angegebenen Weise bleibt reines Fluorcalcium zurück.

Zur Trennung der Kieselsäure von Fluorwasserstoff kann aus Mineralsub-stanzen, die durch Schwefelsäure zerlegt werden, das Fluor als Fluorsilicium aus-getrieben um dann gewogen zu werden, während bei einer besonderen Analyse durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali die Kieselsäure bestimmt wird.

Berzelius verfährt in anderer Weise; er schmilzt das äusserst feine Pulver mit 4 Thln. kohlen-saurem Alkali längere Zeit bei starker Glühhitze, kocht die Masse mit Wasser aus, filtrirt, und wäscht zuletzt unter Zusatz von kohlen-saurem Natron. Die Lösung, welche alles Fluor enthält, wird mit kohlen-saurem Natron versetzt längere Zeit erhitzt, wobei sich Kieselsäure und Thonerde abscheiden; um aus dem Filtrat die letzte Spur Kieselsäure zu entfernen, versetzt man es mit einer Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak, und erhitzt damit bis zum Verdampfen allen Ammoniaks; es scheidet sich die Kieselsäure und alles Zinkoxyd ab; das Filtrat wird mit kohlen-saurem Natron versetzt erhitzt, bis alles Am-moniak verdampft ist, worauf die Flüssigkeit mit Chlorcalcium gefällt wird. *Fy.*

Fluorit, Flussspath; krystallisirt tesseral, Krystalle aufgewachsen in Drusen-räumen und auf Klüftflächen, Hexaëder, Octaëder, Rhombendodekaëder, für sich oder in Combination, andere Gestalten daran häufig untergeordnet, wie ∞On , mO , mOm und mOn ; Zwillinge nach O ; auch derb, krystallinisch-körnig, stengelig bis faserig, selten dicht und erdig. Vollkommen spaltbar parallel O ; farblos, meist gefärbt, gelb, roth, grün, blau, violett, meist durch Kohlenwasserstoffverbindungen, glasglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig, spröde, hat $H. = 4,0$ und spec. Gew. = 3,1 bis 3,2. Thermophosphorisch. CaF_2 . Im Kolben erhitzt die Farbe verlierend und phosphorescirend, vor dem Löthrohre zerknisternd, in Splittern zu un-klarer Masse schmelzbar, welche bei starker Hitze unschmelzbar wird und sich wie Kalkerde verhält; mit Gyps zur klaren Perle schmelzbar, welche beim Erkalten unklar wird. Fluoritpulver mit vorher geschmolzenem Phosphorsalz im Kolben geglüht entwickelt HF. In concentrirter Schwefelsäure löslich, HF entwickelnd; schwierig in Salz- oder Salpetersäure. *Kt.*

Fluorwasserstoff, Wasserstofffluorid, Fluss-säure HF. 1 Vol. des Gases enthält 0,5 Vol. Wasserstoff und 0,5 Vol. Fluorgas¹⁾. Specif. Gewicht des Gases = 0,692 (oder 10,0). Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Fluor-

Fluorwasserstoff etc.: ¹⁾ Gore, Chem. Soc. J. [2] 7, p. 368; J. pr. Chem. 108, S. 220. — ²⁾ Luboldt, J. pr. Chem. 76, S. 330. — ³⁾ Briegleb, Ann. Ch. Pharm. 111, S. 380. — ⁴⁾ Strohmeyer, Ebend. 100, S. 96; vgl. Dexter, Zeitschr. Chem. 1866, S. 512. — ⁵⁾ Bineau, Ann. ch. phys. [3] 7, p. 257. — ⁶⁾ Roscoe, Ann. Ch. Pharm. 116, S. 218. — ⁷⁾ Städeler, Ebend. 87, S. 137. — ⁸⁾ Compt. rend. 64, p. 345, 511. — ⁹⁾ Stuart, Amer. Chem. 1872. 2, S. 384; Jahresber. d. Chem. 1872, S. 188.

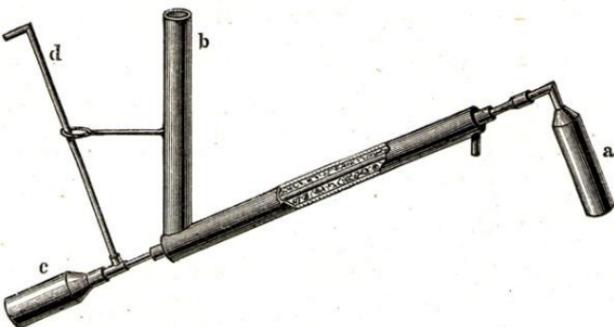
wasserstoff-Fluormetallen für sich, oder von Fluorblei oder Fluorsilber in Wasserstoffgas, sowie bei Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf die Fluormetalle.

Das Verfahren durch Zersetzung von Flussspath mit Schwefelsäure Glas zu ätzen, kannte schon Schwankard in Nürnberg 1670; Scheele erkannte, dass sich hierbei eine Säure entwickle, die man als sauerstoffhaltend annahm, bis Ampère 1810 zeigte, dass sie der Chlorwasserstoffsäure analog als die Wasserstoffverbindung des unbekanntenen Fluors anzusehen sei. Prat⁸⁾ hat neuerdings behauptet, dass die sogenannten Fluoride Sauerstoff enthalten, und Oxyfluoride seien, wogegen aber alle genaueren Untersuchungen sprechen.

Die Fluorwasserstoffsäure ist näher besonders von Gay-Lussac und Thénard, dann von Berzelius, in neuester Zeit von Gore¹⁾ untersucht; welcher Letzterer einen besonderen Platinapparat construiert hat zur Gewinnung der reinen Verbindung.

Zur Darstellung von ganz wasserfreiem Fluorwasserstoff wird wiederholt geschmolzenes und ganz trocknes Kalium-Wasserstofffluorid in einer Platinretorte *a* (Fig. 13) erhitzt; die Dämpfe gehen durch einen mittelst einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis kalt gehaltenen Kühlapparat von Platin *b*, und werden in einer mit dem Kühlapparat verbundenen Vorlage von Platin *c* aufgesammelt, während durch das lange und enge Rohr *d* die Luft entweicht (Gore a. a. O.). Oder man erhitzt trocknes Silberfluorid in trockenem Wasserstoffgase, und leitet die Dämpfe durch den hinreichend kalt gehaltenen beschriebenen Kühlapparat¹⁾.

Fig. 13.



Die wasserfreie Säure ist farblos und flüssig, sie hat bei 15⁰ ein specif. Gew. 0,988, und ist bei — 34⁰ noch vollkommen dünnflüssig; sie siedet bei 19⁰, verdampft aber schon bei niedriger Temperatur und raucht durch Wasseranziehung an der Luft; bei 15⁰ zeigen die Dämpfe eine Tension von 0,394 m. Die Dämpfe wirken zerstörend auf organische Körper; beim Einathmen wirken sie tödtlich; Nicklès in Nancy starb in Folge des Einathmens der Dämpfe bei Versuchen Fluor daraus zu isoliren.

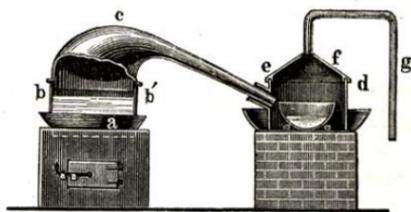
Die wasserfreie Flusssäure greift die meisten Metalle bei gewöhnlicher Temperatur leicht an; sie wirkt nicht auf Gold und Platin, und wird daher in luftdicht verschlossenen Platingefäßen aufbewahrt.

Es ist äusserst schwierig eine absolut wasserfreie Flusssäure darzustellen; leicht wird wasserhaltende Säure durch Erhitzen von Metallfluorid mit Schwefelsäurehydrat erhalten; man erhitzt 1 Thl. gepulverten Flussspath mit 2 Thln. Schwefelsäure²⁾ in einer Retorte von Blei (Fig. 15) oder besser von Platin (Fig. 14), und leitet die Dämpfe durch die kalt gehaltene Vorlage. Enthält der Flussspath Kieselsäure, so lässt man das Gemenge beider mit Schwefelsäure zuerst einige Tage in der Kälte stehen, wobei sich Fluorsilicium entwickelt und entweicht. Um einen in Wasser leichter aufzuweichenden Rückstand zu erhalten, soll 1 Gewthl. Flussspath mit 1 Thl. Gyps gemengt mit Schwefelsäure übergossen werden⁹⁾.

Fig. 14.



Fig. 15.



Zur Darstellung von verdünnter wässriger Flusssäure bringt man etwas Wasser in die Vorlage, so dass der Hals der Retorte oder das Gasleitungsrohr die Wasserfläche berührt. Bei Anwendung eines Bleiapparates wie Fig. 15 stellt man

in die Vorlage *d* eine Platinschale mit Wasser, so dass dieses nur die Dämpfe der Flusssäure absorbiren kann ³⁾ 4).

Die concentrirteste wässrige Säure, lange als wasserfrei angesehen, ist flüssig, von 1,061 specif. Gewicht, siedet bei 15⁰ und raucht stark an der Luft; mit etwas Wasser gemischt, erhitzt sie sich; bei Zusatz von wenig Wasser steigt die Dichtigkeit auf 1,25; bei stärkerer Verdünnung nimmt das specif. Gewicht ab. Die wässrige Flusssäure verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie Chlorwasserstoffsäure; beim Erhitzen sehr verdünnter Säuren entweicht hauptsächlich Wasserdampf; beim Erhitzen sehr concentrirter Säuren hauptsächlich Fluorwasserstoff, bis eine wässrige Säure mit 36 bis 38 Proc. Fluorwasserstoffgas bleibt, welche bei 120⁰ siedet; beim Verdunsten der Säure über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur bleibt eine Säure mit etwa 32 Proc. Fluorwasserstoff ⁵⁾ 6).

Zur Darstellung reiner Flusssäure aus käuflicher Säure ¹⁾ wird dieselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit etwas kohlensaurem Kali versetzt zur Abscheidung von Kieselsäure und Schwefelsäure, dann durch kohlensaures Silber der Schwefelwasserstoff abgeschieden, und die klare Flüssigkeit aus Bleiretorten mit Platinrohr destillirt.

Durch Elektrolyse mittelst Platinelektroden wird die wasserfreie Säure zersetzt; es bildet sich an der Anode Fluorplatin; bei Anwendung von Goldelektroden findet kaum Leitung statt, daher das Gold langsam verändert wird; Anoden von dichten Gaskohlen zerbröckeln bald. Bei Elektrolyse von wässriger Säure wird hauptsächlich das Wasser zersetzt ¹⁾.

Fluorwasserstoffsäure wirkt besonders, wenn sie eine geringe Menge Wasser enthält, lösend auf amorphes Silicium, auf Bor und die meisten Metalle, nicht auf Gold und die Platinmetalle; sie zersetzt Borsäure und Kieselsäure und deren Salze, und löst Titansäure, Tantalsäure und fast alle Metalloxyde und viele Metallsalze unter Bildung von Fluoriden; die Silicate werden zersetzt unter Bildung von Metallsiliciumfluorid (Aetzen von Glas). Mit Salpetersäure gemischt löst sie Gold und Platin.

Fluorwasserstoff bildet mit den Metallen unter Entwicklung von Wasserstoff, mit den Metalloxydhydraten unter Abscheidung von Wasser und starker Wärmeerzeugung Metallfluoride; es verbindet sich mit manchen Metallfluoriden zu Doppelverbindungen, den

Fluorwasserstoff-Fluormetallen, früher als saure flusssäure Salze bezeichnet; diese Verbindungen $\overset{I}{M}F_2H$ entsprechen der Zusammensetzung nach den Oxydhydraten $\overset{I}{M}OH$; daher manche Chemiker geneigt sind neben den einatomigen $F = 19$ ein zweiatomiges $\overset{II}{F}l = 38$ anzunehmen ³⁾.

Die Fluorwasserstoff-Fluormetalle bilden sich beim Auflösen der Fluormetalle in wässriger Flusssäure; auch manche in Wasser unlösliche Fluoride lösen sich in Flusssäure. Diese sauren Salze röthen Lackmus, sie greifen Glas leicht an; beim Erhitzen zum Theil schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung entwickelt sich Fluorwasserstoff, beim hinreichend starken Erhitzen bleibt reines Fluormetall zurück.

Auf organische Körper wirkt die Flusssäure zersetzend ein; Papier, Baumwolle, Seide, Leim u. s. w. werden in eine zähe Flüssigkeit verwandelt; Fette, Paraffin und andere werden nur wenig angegriffen; mässig concentrirte Säure greift auch vulcanisirten Kautschuk nur wenig an, und wirkt nicht auf Gutta-Percha, daher Guttaperchafaschen ⁷⁾ zum Aufbewahren von wässriger Flusssäure allgemein in Anwendung sind; stark mit Schwefelsäure versetzte Flusssäure wirkt aber auf dieselben zersetzend ein, und kann daher nicht in solchen Gefässen aufbewahrt werden. Auf die Haut gebracht, bewirkt selbst wässrige Flusssäure schmerzhaftes Wunden und Geschwüre, die oft von Fieber begleitet sind, und langsam heilen; bei grösserer Ausdehnung der Brandwunden können die Folgen selbst tödtlich sein.

Fluoyttocerit syn. Yttocerit.

Fluss syn. Fluorit.

Fluss, Flussmittel nennt man Zusätze oder „Zuschläge“, welche bei metallurgischen Arbeiten oder Operationen zugesetzt werden, um einzelne Producte leichter schmelzbar zu machen, oder zugleich einzelne Producte beim Schmelzen abzuscheiden. Die Flussmittel wirken zum Theil dadurch, dass leichter flüssige Producte ohne besondere chemische Umsetzung entstehen, wie bei Zusatz von Flussspath, Borax, Kochsalz, Glas u. dgl.; oder sie bewirken zugleich eine chemische Einwirkung wie die reducirenden Flüsse, besonders der „schwarze“ Fluss, ein

Fg.

Gemenge von Kohle mit kohlen-saurem Kali, oder mit kohlen-saurem Natron; oder sie bewirken eine neue chemische schmelzbare Verbindung, wie der Zusatz von Borsäure, Kieselsäure, um Basen zu verschlacken; oder Zusatz von Kalk, Soda, Pottasche u. dergl., um Kieselsäure oder schwer schmelzbare Silicate in leichter schmelzbare zu verwandeln. Zuweilen dient der Fluss zugleich um das Product durch Entfernung fremder Beimengungen zu reinigen, so wirken die reducirenden Flüsse durch Abscheidung leichter reducirbarer Oxyde, so können oxydirende Flussmittel wie Salpeter haltende, oder Zusätze von Schwefel oder Schwefelmetall u. s. w. durch Oxydation oder Schwefelung der fremden Beimengungen zur Reinigung des Schmelzproductes beitragen.

Früher war als „schwarzer Fluss“ ein durch Verpuffen eines Gemenges von 1 Thl. Salpeter mit 2 bis 3 Thln. Weinstein, und als „weisser Fluss“ das durch Verpuffen von 1 Thl. Weinstein mit 1 Thl. Salpeter erhaltene Product in Anwendung; ersterer enthält kohlen-saures Kali innig gemengt mit Kohle, wirkt also reducirend; der weisse Fluss enthält hauptsächlich reines kohlen-saures Kali und meistens noch etwas salpetrig-saures Kali, wirkt also eher oxydirend. Diese beiden Flussmittel können natürlich durch ein Gemenge von kohlen-saurem Alkali mit Kohle resp. mit sehr wenig Salpeter versetzt werden.

Als „roher Fluss“ wird wohl das nicht verpuffte Gemenge von Weinstein mit Salpeter bezeichnet.

Als „Schnellfluss“ bezeichnet man ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter mit 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. feiner trockner Sägespähe; dieses Gemenge brennt entzündet rasch und unter starker Wärmeerzeugung ab, so dass kleine Metallstücke von Kupfer oder Silber, Münzen leicht darin schmelzen, wobei zum Theil sich auch Schwefelmetall bildet.

Als Seifensiederfluss wird die beim Zersetzen der Kaliseife mit Chlor-natrium, oder beim Aussalzen der Seife mit Kochsalz erhaltene Unterlauge bezeichnet. Fg.

Flussbaryt syn. Fluobaryt.

Flusscerit syn. Fluocerit.

Flusserde, erdiger Fluorit.

Flusssäure syn. Fluorwasserstoff.

Flussschwerspath syn. Fluobaryt.

Flusspath syn. Fluorit.

Flussstein, derber krystallinisch-körniger Fluorit.

Flusyttrocalcit syn. Yttrocerit.

Flusyttrocerit syn. Yttrocerit.

Forbesit, radialfaserig als Ueberzug auf Klüften in zersetztem Grünstein östlich vom Hafen Flamenco in der Provinz Atacama in Chile, graulichweiss, seidenglänzend, hat H. = 2,5 und spec. Gew. = 3,086, schmilzt vor dem Löthrohre in der inneren Flamme unvollkommen zu magnetischer Kugel. D. Forbes¹⁾ fand 19,71 Nickeloxydul, 9,24 Kobaltoxydul, 44,05 Arsensäure und 26,98 Wasser. *Kt.*

Forcherit ist durch Auiripigment gelb gefärbter Opal von Knittelfeld in Obersteiermark.

Foresit aus dem Turmalingranit von Portoferrajo auf Elba, kleinkrystallische Rinden auf Feldspath, Turmalin und Desmin bildend; die kleinen Kryställchen orthorhombisch und dem Desmin ähnlich, weiss, perlmutterglänzend auf den Längs-, glasglänzend auf den Querflächen, spaltbar parallel den Längsflächen, hat specif. Gewicht = 2,40 bis 2,41. Vor dem Löthrohre sich aufblähend schmelzbar, in Salzsäure schwierig zersetzbar. G. vom Rath²⁾ fand 49,96 Kieselsäure, 27,40 Thonerde, 5,47 Kalkerde, 0,40 Magnesia, 0,77 Kali, 1,38 Natron und 15,07 Wasser. *Kt.*

Formal s. Formomethylal. Von Gregory und Kane³⁾ untersuchtes Product der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Holzgeist; nach Dumas⁴⁾ dem Acetal analoge Verbindung (s. unter Methylalkohol).

¹⁾ Phil. Mag. [4] 25, p. 103. — ²⁾ N. Jahrb. f. Min. 1874, S. 516. — ³⁾ Ann. Ch. Pharm. 19, S. 175. — ⁴⁾ Ebend. 27, S. 135.

Formaldehyd syn. Methylaldehyd (s. d. Art.).

Formamid s. Ameisensäure-Amide (Bd. I, S. 369).

Formanilid s. unter Anilin (Bd. I, S. 598).

Formanilin, Formbrucin etc. syn. Methylanilin, Methylbrucin etc.

Forme syn. Methylen CH_2 .

Formeln, chemische s. Theorien, chemische.

Formen nennt Berthelot das Sumpfgas CH_4 .

Formenamin syn. Formyliak oder Aethylendiamin.

Formentrisulfonsäure. Von Krause¹⁾ durch Einwirkung von Kalisulfit auf Chlorpikrin erhalten = $\text{CHS}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_3$, ist nach ihm identisch mit Methintrisulfonsäure (s. unter Methylschwefelsäure).

Formin syn. Ameisensäure-Glycerid s. unter Glycerin.

Formobenzoësäure, Formbenzoylsäure syn. Mandelsäure s. Bd. I, S. 1176.

Formoguanamin s. unter Guanidin.

Formomethylal syn. Formal.

Formonetin²⁾. Spaltungsproduct des Ononin (s. d. Art.).

Formonitril syn. Cyanwasserstoff s. Bd. II, S. 895.

Formosal von Kane syn. Xylit von Weidmann und Schweizer.

Formyl ist das Radical der Ameisensäure COH , sowie der in Chloroform und analogen Verbindungen enthaltene Kohlenwasserstoff CH genannt.

Formylamid syn. Formamid.

Formylbromid syn. Bromoform s. Bd. II, S. 247.

Formylbromojodid s. unter Jodoform.

Formylchlorid nannte Berzelius das Dichloräthylen $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, welches durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monochloräthylenchlorid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (s. Bd. I, S. 155) entsteht.

Formylchlorid syn. Chloroform s. Bd. II, S. 620.

Formylchlorojodid s. unter Jodoform.

Formylcyanür syn. Cyanoform s. Bd. II, S. 876.

Formyldithionsäure s. Methylensulfosäuren.

Formyliak syn. Aethylendiamin s. Bd. I, S. 148.

Formylige Säure. Löwig³⁾ giebt an, dass sich bei Einwirkung von Natrium auf Ameisensäure-Aether eine sauerstoffärmere Säure als die Ameisensäure bildet.

Formylin nannte Rochleder das Methylamin.

Formyljodid s. Jodoform.

Formylnitrile syn. Carbylamine s. Isonitril unter Nitrile.

Formyloxydschwefelsäure nannte Berzelius⁴⁾ die Essigschwefelsäure.

Formyloxydschwefelweinsäure nannte Berzelius die Aetheressigschwefelsäure (s. unter Essigschwefelsäure).

Formylsäure syn. Ameisensäure.

Formylsulfid syn. Sulfoform s. unter Jodoform.

Formylsuperchlorid syn. Dichloräthylenchlorid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (s. Bd. I, S. 155).

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 167, S. 219. — ²⁾ Hlasiwetz, Wien. Acad. Ber. 15, S. 142; J. pr. Chem. 65, S. 440. — ³⁾ Chemie d. organ. Verb. 2. Aufl. 2, S. 42. — ⁴⁾ Jahresber. Berzel. 25, S. 426.

Forsterit ist farbloser Olivin in Auswürflingen des Monte Somma am Vesuv.

Fortificationsachat syn. Festungsachat.

Fosresinsäure s. unter Copalin (Bd. II, S. 798).

Fournetit von Ardilläts bei Beaujeu im Rhonedepartement in Frankreich, derb in Quarz, begleitet von Galenit, ähnlich dem Pyrit im Aussehen mit specif. Gewicht = 4,3 bis 4,4; Ch. Mène¹⁾ fand im Mittel von sieben Analysen: 26,3 Kupfer, 9,8 Blei, 2,3 Eisen, 5,5 Arsen, 17,7 Antimon, 18,9 Schwefel, 18,1 Quarz, woraus Fournet²⁾ auf ein Gemenge schliesst. Ein ähnliches Mineral aus Val Godemar im Dep. des Hautes Alpes, auch im Aussehen ähnlich dem Pyrit, nur stahlgrün mit grünlichem Reflex und specif. Gew. = 4,30 bis 4,31, enthält nach Ch. Mène³⁾ im Mittel 30,5 Kupfer, 10,2 Blei, 4,0 Eisen, 19,5 Antimon, 9,0 Arsen, 17,4 Schwefel, 9,0 Quarz.

Kt.

Fowlerit von Stirling und Hamburg in New-Jersey, in der Form dem Rhodnit nahe stehend und nach zwei unter 87° 30' geeigneten Flächen spaltbar, krystallisirt, derb und eingesprengt, röthlichbraun, röthlichgelb bis unrein rosenroth, auf einer Spaltungsfläche etwas glänzend, hat H. = 4 bis 5 und specif. Gewicht = 3,3 bis 3,6. Nach den Analysen⁴⁾ dem Rhodnit verwandt, nur erheblich FeO, ZnO, MgO und CaO neben MnO enthaltend.

Kt.

Fragraria s. Erdbeeren (Bd. III, S. 34).

Francolith syn. Apatit (s. Bd. I, S. 708); Maskelyne und Flight⁵⁾ beschreiben unter diesem Namen ein dem Staffelit verwandtes Mineral von Cornwall, welches nach der Analyse = $5[(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5] + \text{CaO} \cdot \text{CO}_2 + 2\text{Ca}$ enthält.

Frangulin. Der gelbe Farbstoff der Rinde von *Rhamnus Frangula* ward von Buchner¹⁾ (1853) zuerst dargestellt und Rhamnoxanthin genannt. Casselmann²⁾ untersuchte diesen Körper genauer, er nannte ihn Frangulin und gab ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8$; nach Faust³⁾ ist Frangulin ein Glucosid, und sein Atom = $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, nach Liebermann und Waldstein⁴⁾ wahrscheinlicher = $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. Es ist der Chrysophansäure ähnlich; nach Casselmann aber durch abweichende Zusammensetzung durch die geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether, und durch das andere Verhalten gegen Salpetersäure davon wesentlich verschieden.

Zur Darstellung von Frangulin wird die Rinde mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht, der Auszug eingedampft und dann mit Bleizuckerlösung versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgt; die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun mit Bleiessig einen rothen Niederschlag, der in Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird, das Filtrat giebt dann beim Verdampfen krystallisirtes Frangulin, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird³⁾.

Das Frangulin kann auch durch Auskochen der Rinde mit Ammoniak haltendem Wasser und Versetzen der Flüssigkeit mit Salzsäure erhalten werden, die erst nach längerer Zeit sich bildenden schwarzbraunen Niederschläge werden in Alkohol gelöst, und nach Abscheidung der Unreinigkeiten mit Bleizucker wird das Filtrat mit Bleiessig versetzt und die abgeschiedene Bleiverbindung in sehr verdünnten Alkohol vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die Masse wird dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das aus dem heissen Filtrat krystallisirte Frangulin wird wie angegeben gereinigt.

Das Frangulin bildet eine citrongelbe seideglänzende unter dem Mikroskop hellgelbe durchsichtige krystallinische Masse; es ist geruchlos und geschmacklos, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich in 160 Thln. heissem Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten sowie beim Verdünnen mit Wasser fast vollständig wieder ab. Es löst sich selbst in kochendem Aether in geringer Menge, leichter in Benzol, Terpeninöl und fetten Oelen. Es schmilzt bei 225° bis 226° (nicht bei 249° wie Casselmann angiebt), stärker erhitzt sublimirt es unter theilweiser Zersetzung und bildet ein aus goldgelben mikroskopischen Nadeln bestehendes Product.

Frangulin löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich wie es scheint unzersetzt ab; concentrirte Salpetersäure

¹⁾ Compt. rend. 51, p. 463. — ²⁾ Ebend. 54, p. 1096. — ³⁾ Ebend. 52, p. 1326. — ⁴⁾ R. Hermann, J. pr. Chem. 47, S. 6; Rammelsberg, Mineralchem. S. 450. — ⁵⁾ Dt. chem. Ges. 1870, S. 936.

Frangulin: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 87, S. 218; Zeitschr. Chem. 1865, S. 699. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 104, S. 77. — ³⁾ Ebend. 165, S. 229. — ⁴⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 1778. — ⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 104, S. 84.

löst es beim Erhitzen ohne es zu verändern; beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure bildet sich neben Oxalsäure eine Nitroverbindung, von Casselmann Nitrofrangulinsäure (s. unten) genannt. Beim Kochen von Frangulin mit Salzsäure bildet sich nach Faust Zucker und Frangulinsäure (s. d.).

Alkalien lösen Frangulin mit purpurrother Farbe; Säuren fällen es wieder mit gelber Farbe; beim Kochen mit Aetzlauge bildet sich Frangulinsäure. Durch Metallsalze wird es nicht gefällt, mit Metalloxyhydraten bildet es gefärbte Lacke.

Die Nitrofrangulinsäure^{b)} von Casselmann, das Zerzeugungsproduct des Frangulins durch rauchende Salpetersäure, ist nach ihm $C_{20}H_{11}(NO_2)_5O_8$; sie wird am leichtesten aus dem Silbersalz rein erhalten; aus Wasser krystallisirt bildet sie kleine gelbe Krystalle, aus Alkohol scheidet sie sich in orangerothem seidenglänzenden mikroskopischen Nadeln ab; sie löst sich in heissem Wasser mit carmoisinrother Farbe; sie löst sich schon in sehr wenig Alkohol oder Aether mit dunkelrother Farbe; in Alkalien mit violetter Farbe. Die Lösung der Säure wird durch die Salze der Erdalkalien, von Cadmium, Blei, Kupfer und Silber roth gefällt.

Der aus der alkoholischen Lösung durch Kupferacetat erhaltene Niederschlag $[(C_{20}H_{10}(NO_2)_5O_8)]_2 \cdot Cu$ ist dunkel violetter, er löst sich wenig in Wasser, etwas mehr in Alkohol; in Essigsäure löst er sich leicht mit veilchenblauer Farbe.

Das Silbersalz $C_{20}H_{10}(NO_2)_5O_8 \cdot Ag$ wird durch Fälln der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat und Auflösen des zinnoberrothen Niederschlags in kochendem Wasser in zinnoberrothen Nadeln erhalten, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether mit dunkelrother Farbe.

Fg.

Frangulinsäure. Das Spaltungsproduct von Frangulin nach Faust¹⁾ ist nach ihm $C_{14}H_8O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$; nach Liebermann und Waldstein²⁾ ist der von ihnen untersuchte Körper $C_{15}H_{10}O_5$, und identisch mit dem Emodin der Rhabarberwurzel (s. d. Bd. S. 18).

Die Säure wird am besten direct aus der Rinde durch Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge dargestellt; nach längerem Kochen der Masse wird die abgeseigte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und dann noch einige Stunden damit gekocht; der beim Stehen und Erkalten erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker versetzt, das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, und der letztere Niederschlag in Alkohol vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die beim Erkalten der abfiltrirten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle können durch Wiederholen der Behandlung mit Bleizucker und Bleiessig, oder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Eisessig gereinigt werden.

Nach Merk geben 1000 Thle. Rinde kaum 2 Thle. Frangulinsäure; Faust erhielt von 25000 g Rinde sogar nur einige Gramm; wie weit das Alter der Rinde und die Jahreszeit hier von Einfluss ist, bleibt zu ermitteln.

Die Frangulinsäure bildet orange gelbe bis braune Nadeln; aus absolutem Alkohol scheidet sie sich beim Verdampfen in Nadeln und in quadratischen Tafeln ab; sie ist unlöslich in kaltem, und wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol; sie schmilzt bei etwa 254° (257° L. u. W.), fängt aber schon unter dem Schmelzpunkt an zu sublimiren; stärker erhitzt sublimirt sie, wobei aber ein grosser Theil der Säure verkohlt. Nach Faust ist die bei 120° getrocknete Säure $C_{14}H_8O_4 + \frac{1}{2} H_2O$; und erst die bei 180° getrocknete Säure ist nach ihm wasserfrei und dann also isomer mit Alizarin; nach Liebermann und Waldstein verliert die bei 140° getrocknete Substanz auch bei 190° kein Wasser, und hat die gleiche Zusammensetzung wie das aus absolutem Alkohol krystallisirte und bei 150° getrocknete Sublimat = $C_{15}H_{10}O_5$.

Die Lösung von Frangulinsäure in Kalilauge ist kirschroth, beim Kochen mit Zinkstaub wird die Lösung farblos, färbt sich aber an der Luft bald wieder roth.

Ueber glühenden Zinkstaub erhitzt, bildet sich nach Faust Anthracen, nach Liebermann und Waldstein Methylanthracen.

Wird die alkoholische Lösung von Frangulinsäure mit Brom versetzt, so scheidet sich Dibromfrangulinsäure $C_{14}H_6Br_2O_4$ als hellrothes in kaltem Alkohol schwer lösliches Krystallpulver ab¹⁾.

Beim Erhitzen von Frangulinsäure mit Chloracetyl auf 130° bis 150° bildet sich Diacetylfrangulinsäure $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$; sie bildet messinggelbe glänzende Blättchen, die sich erst in nahe 300 Thln. kochendem Alkohol lösen, und bei 184° schmelzen. Durch Kalilauge wird die Verbindung zersetzt in Essigsäure und Frangulinsäure¹⁾.

Frangulinsäure: 1) Ann. Ch. Pharm. 165, S. 231. — 2) Dt. chem. Ges. 1876, S. 1775.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° bildet sich eine Triacetylverbindung, welche nach Auswaschen mit verdünntem Alkali und Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten wird, die bei 193° schmelzen; nach Liebermann und Waldstein²⁾ ist diese Verbindung = $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

Die Frangulinsäure verbindet sich mit Basen; die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbarium roth gefällt.

Faust nimmt an, dass die von ihm untersuchte Frangulinsäure ein dem Alizarin isomeres Dioxy-Anthrachinon $C_{14}H_8(HO)_2O_2$ sei; nach Liebermann und Waldstein ist es vielleicht Dioxymethyl-Anthrachinon = $C_{14}H_6(HO).(CH_3O)O_2$ = $C_{15}H_{10}O_4$, und also ein niedriges Oxyd des Emodins. Ob die von Faust, und von Liebermann und Waldstein untersuchten Präparate identisch sind, oder ob die Faulbaumrinde unter verschiedenen Umständen, etwa je nach Alter verschiedene Producte giebt, bleibt noch zu untersuchen.

Fg.

Frankfurter Schwarz. Gewaschenes feines Kohlenpulver, welches durch Verkohlen von Weingeläger oder Essigmutter dargestellt wird. Die Kohle enthält natürlich die Aschenbestandtheile, wenn aus Weinhefe dargestellt besonders kohlen-saures Kali. Dieses Schwarz wird in der Malerei und besonders zur Darstellung feinerer Druckfarben verwendet. Eine geringere Sorte des Schwarz wird durch Verkohlen von Weintreibern erhalten und findet z. B. in der Wachstuchfabrikation Anwendung.

Unter dem Namen „Frankfurter Schwarz“ kommt auch oft Weinrebenschwarz im Handel vor, welches durch Verkohlen der im Frühjahr abgeschnittenen Weinreben in eisernen Cylindern dargestellt wird.

Fg.

Franklandit. Ein aus der peruanischen Provinz Tarapaca stammendes Mineral, welches nach Emerson Reynolds^{*)} $2Na_2O, 2CaO, 6B_2O_3 + 15H_2O$ enthält; nach How^{**)} unterscheidet es sich von Boronocalcit (s. Bd. II, S. 156) dadurch, dass es 1 At. Na_2O mehr und 3 H_2O weniger enthält.

Franklinit von Franklin und Stirling in New-Jersey in Nordamerika, tesseral, Krystalle *O* und *O. ∞O* eingewachsen in Zinkit, auch in Drusenräumen aufgewachsen, oft an Kanten und Ecken abgerundet, bis Körner bildend, auch körnige Aggregate und eingesprengt. Sehr unvollkommen spaltbar parallel *O*, Bruch muschelrig bis uneben. Eisenschwarz, unvollkommen metallisch glänzend, undurchsichtig, spröde, hat braunen Strich, *H.* = 6,0 bis 6,5 und specif. Gew. = 5,0 bis 5,1. Nach den Analysen von Abich, Dickerson, Brush, van Dyk, F. v. Kobell und Rammelsberg^{***)} wesentlich $ZnO \cdot Fe_2O_3$ mit stellvertretendem FeO, MnO und Mn_2O_3 . Vor dem Löthrohre unerschmelzbar, leuchtend und Funken sprühend; in erwärmter Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Kt.

Franklin'sche Scheibe oder **Tafel** s. Bd. II, S. 1181.

Franzbranntwein, französischer Branntwein, aus Wein dargestellt s. Cognac (Bd. II, S. 767).

Franzosenholz s. Guajakholz.

Fraueneis, Frauenglas ist farbloser durchsichtiger Gyps oder Muscovit.

Fraxetin s. Fraxin.

Fraxin, Paviin. Ein Glucosid, zuerst vom Fürst zu Salm-Horstmar¹⁾ in der Rinde von *Fraxinus excelsior* L. aufgefunden, dann noch in der Rinde von *Fr. ornus*²⁾ nachgewiesen; Stokes³⁾ und Rochleder⁴⁾ zeigten dann, dass es auch in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* enthalten, und mit dem aus der Rinde von *A. Pavia* dargestellten Paviin identisch sei.

Fraxin ist von Salm-Horstmar, von Stokes und besonders von Rochleder zum Theil in Verbindung mit Kawalier untersucht. Rochleder gab dem Fraxin zuerst die Formel $C_{42}H_{46}O_{27}$, später $C_{27}H_{30}O_{17}$, und zuletzt $C_{16}H_{18}O_{10}$; Wurtz⁵⁾ hatte nach Rochleder's früherer Analyse die Formel $C_{21}H_{22}O_{13}$ als wahrscheinlich genommen. Nach Salm-Horstmar¹⁾ wird die wässrige Abkochung der zur Blüthezeit des Baumes gesammelten Rinde mit Bleizucker gefällt,

^{*)} Phil. Mag. [5] 3, p. 284; Chem. Centralbl. 1878, S. 392. — ^{**)} Chem. News 35, p. 189; Chem. Centralbl. 1878, S. 392. — ^{***)} Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. 2. Aufl. 2, S. 140.

Fraxin: 1) Pogg. Ann. 97, S. 637; 100, S. 607; 107, S. 327. — 2) Dufoure, Compt. rend. 51, p. 31. — 3) J. pr. Chem. 79, S. 115. — 4) Wien. Acad. Ber. 40, S. 37; 48, S. 236; J. pr. Chem. 78, S. 366; 80, S. 173; 90, S. 433. — 5) Rep. chim. pur. 1, p. 473.

das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, und der ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit wird abgedampft, und die so erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Aus der Rinde der Roskastanien stellt Rochleder das Fraxin dar durch Ausziehen mit starkem Alkohol, Fällung des Auszuges mit alkoholischer Lösung von Bleizucker und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff; das Filtrat wird im Vacuum eingedampft und der trockne Rückstand mit wenig eiskaltem Wasser abgedampft zur Entfernung der Gerbsäure, und umkrystallisirt.

Das Fraxin bildet farblose Nadeln oder rhombische Prismen; es ist geruchlos, bitterschmeckend; es löst sich in etwa 1000 Thln. kaltem, leicht in heissem Wasser, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich; es löst sich wenig in Aether, Wasser entzieht dieser fluorescirenden Lösung das Fraxin. Die concentrirte heisse Lösung von Fraxin ist gelb und reagirt sauer; die verdünnte Lösung zeigt besonders bei Gegenwart einer Spur Alkali im Tageslicht blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säure verschwindet.

Fraxin schmilzt bei 320° [das bei 117° getrocknete nicht ganz wasserfreie Fraxin schmilzt bei 190° (Rochleder)] zu einer rothen Flüssigkeit, die nach dem Erstarren amorph ist, stärker erhitzt wird es zersetzt, indem es verkohlt und sich ein krystallinisches Sublimat bildet. In verdünnten wässrigen Alkalien löst Fraxin sich mit schwefelgelber Farbe. Die wässrige Lösung von Fraxin färbt sich durch Eisenchlorid zuerst grün, bei mehr Eisenchlorid bildet sich ein gelber Niederschlag; bei Zusatz von etwas Ammoniak fällt Bleizucker die Fraxinlösung gelblich.

Fraxin wird durch Schwefelsäure gelb gefärbt. Beim Erwärmen mit verdünnter Säure zerfällt es in krystallisirbare Glucose (nach Rochleder 54 Proc.) und in Fraxetin oder Fraxetinsäure, Paviëtin, nach Rochleder $C_{15}H_{12}O_8$, nach späteren Angaben $C_{10}H_8O_5$.

Fraxetin aus Eschenrinde ist rein weiss, das Paviëtin aus Kastanienrinde ist für sich citrongelb; beim Erhitzen wird die Farbe heller, beim Sublimiren wird farbloses Fraxetin erhalten. Es ist geruchlos, schmeckt adstringirend, löst sich in etwa 10 000 Thln. kaltem und 3000 Thln. siedendem Wasser; es ist etwas leichter in Alkohol oder Aether löslich; aus der siedenden Alkohollösung krystallisirt es in mikroskopischen Nadeln; es schmilzt bei ungefähr 225° ohne Zersetzung, und erstartet beim Erkalten krystallinisch. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, nach dem Verdünnen der Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Basen unverändert ab. In heisser Salzsäure löst es sich und krystallisirt beim Erkalten unverändert. Beim Lösen in Salpetersäure färbt diese sich violett, dann roth, und entfärbt sich endlich wieder.

Die Lösung von Fraxetin reagirt sauer, sie färbt sich bei Zusatz von reinen oder kohlen-sauren Alkalien gelb; die Erdalkalien bilden einen rothen Niederschlag, der allmählig grün oder bräunlich wird. Eisenchlorid färbt die Lösung grünlichblau.

Fraxinin aus der Rinde der Esche ist Mannit (s. Esche, Bd. III, S. 74). Fg.

Fraxinus s. Esche.

Freibergit, tesseral, tetraëdrisch-hemiëdrisch, Tetraëder und Combinationen desselben bildend, meist derb oder eingesprengt. Zwischen blei- und stahlgrau, metallisch glänzend, undurchsichtig. Vor dem Löthrohre zu magnetischem Metallkorn schmelzbar. Der von der Habacht-Fundgrube bei Freiberg in Sachsen enthält nach H. Rose ¹⁾ 31,29 Silber, 14,81 Kupfer, 5,98 Eisen, 0,99 Zink, 24,63 Antimon, 21,17 Schwefel. Kt.

Freieslebenit, Schilfglas erz, klinorhombisch, vorherrschend prismatische, zum Theil flächenreiche kleine Krystalle, an den Enden durch Längsdomen begrenzt, oft Zwillinge bildend, spaltbar parallel $\infty P = 119^{\circ} 12'$ und basisch. Ausser krystallisirt auch derb und eingesprengt. Zwischen stahl- und dunkelbleigräu, metallisch glänzend, undurchsichtig, wenig spröde, hat schwarzen Strich, H. = 2,0 bis 2,5 und specif. Gew. = 6,19 bis 6,38. Im Glasrohre und vor dem Löthrohre leicht schmelzbar. Nach den Analysen des von Freiberg in Sachsen und Hiendelencina in Spanien ²⁾ annähernd 4 PbS, 3 Ag₂S, 3 Sb₂S₃. Kt.

Frenzelit von Dana ³⁾ ist Selenwismuth Bi₂Se₃.

Friedelit aus den Manganerzgruben von Adervielle im Thale von Louron, Dep. des Hautes Pyren. in Frankreich, hexagonal, tafelfartige Krystalle, auch

¹⁾ Pogg. Ann. 15, S. 576. — ²⁾ Wöhler, Pogg. Ann. 46, S. 146; Escosura, Ann. min. [5] 8, p. 495. — ³⁾ Jahresber. d. Chem. 1875, S. 1197.

körnig; basisch spaltbar; rosenroth, Strich röthlichweiss, in dünnen Blättchen durchsichtig. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu schwarzem Glase; leicht löslich in Salzsäure, Kieselgallerte abscheidend. E. Bertrand¹⁾ fand 36,12 Kieselsäure, 53,05 Manganoxydul, 2,86 Magnesia und Kalkerde, 7,87 Wasser. *Kt.*

Friedrichssalz oder Friedrichshaller Salz ist hauptsächlich Glaubersalz.

Frischblei. Das durch Frischen von Bleiglätte erhaltene Blei.

Frischeisen, Frischfeuer, Frischherd, Frischschlacken, Frischstahl s. Bd. II, S. 1085, 1087, 1088.

Frischen nennt der Hüttenmann verschiedenartige metallurgische Prozesse. 1) Frischen der Bleiglätte²⁾ [Frischglätte]²⁾³⁾ ist der Reductionsprocess des Oxyds zur Gewinnung von metallischem Blei. 2) Der Eisenfrischprocess bezweckt die Gewinnung von weichem Eisen oder von Stahl aus Roheisen durch Entkohlen (s. Bd. II, S. 1086 u. fgde.). 3) Auch das Zusammenschmelzen von Blei mit silberhaltendem Kupfer oder mit Silber und Kupfer haltendem Rohstein behufs der Entsilberung des Kupfers durch das Blei wird als „Frischen“ bezeichnet³⁾.

Frischglätte s. unter Frischen.

Fritten. Wenn pulverige Körper bis zum Weichwerden oder so weit erhitzt werden, dass sie zu einer dichten Masse zusammensintern ohne geschmolzen zu sein, so bilden sie eine „Fritte“.

Fritzscheit von Neuhammer bei Neudeck in Böhmen und Johann-Georgenstadt in Sachsen, quadratisch wie Chalkolith, tafelförmig, basisch spaltbar. Röthlichbraun bis hyacinthroth, glas- bis perlmutterglänzend, H. = 2,0 bis 2,5; spec. Gew. = 3,504. Nach Fritzsche⁴⁾ P_2O_5 , V_2O_5 , UO , MnO und H_2O enthaltend. *Kt.*

Frostmischungen s. Kältemischungen.

Fruchtessig oder Obstessig s. unter Essig (S. 78).

Fruchtsäure s. Beerensäure (Bd. I, S. 993).

Fruchtsäure ist wohl die Aepfelsäure genannt.

Fruchtwasser syn. Amniosflüssigkeit s. Bd. I, S. 406.

Fruchtzucker ist zum Theil der Invertzucker, zum Theil die Glucose, besonders die Levulose genannt.

Frugardit, Vesuvian von Frugard in Finnland.

Fuchsfett⁵⁾ hat die Farbe und Consistenz von Gänseschmalz, einen eigenthümlichen Geruch, es wird bei 27° weich, ist aber erst bei 54° geschmolzen.

Fuchsin, Fuchsinroth, früher Fuchsinssäure genannt (s. Rosanilin Bd. I, S. 618).

Fuchsit, grüner chromhaltiger Muscovit von der Alpe Schwarzenstein im Zillerthale in Tirol.

Fucus, Seetang. Verschiedene Fucusarten finden Anwendung theils als Nahrungsmittel für Thiere und selbst für Menschen, einzelne als Arzneimittel; in manchen Gegenden dienen sie als wesentliches Düngematerial, namentlich findet auch die Asche Verwendung.

Einige Fucus, die besonders reich an Schleim sind, dienen als Arzneimittel für Darstellung von Schleim u. s. w., so *F. crispus* (s. Carragheen Bd. II, S. 443), *F. amylaceus* (s. Ceylonmoos Bd. II, S. 508). Die Tange enthalten neben Cellulose, Dextrin besonders auch Mannit, oft in bedeutender Menge so namentlich *Laminaria saccharina*, daneben reichlich Stickstoffsubstanzen; der Stickstoffgehalt der trocknen Tange beträgt 1,5 bis selbst über 3,0 Proc. nach Apjohn; auch Marchand¹⁾ fand 1,0 bis 1,8 Proc. Stickstoff; das ist mehr als in den meisten unserer Pflanzennahrungsmittel enthalten ist, denn selbst gutes Weizenmehl enthält auch nur etwa 1,6 bis 2,0 Proc. Stickstoff.

¹⁾ N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 776. — ²⁾ Kerl, Handb. d. metallurg. Hüttenkunde 1855. 2, S. 115; α) S. 257. — ³⁾ Ebend. 3. a) S. 115. — ⁴⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 24, S. 303. — ⁵⁾ J. pr. Chem. 1, S. 35.

Fucus: ¹⁾ Ann. ch. phys. [4] 8, p. 333. — ²⁾ Compt. rend. 68, p. 462; Chem. Cen-

Fucus helmintochorton (Wurmmoos) war früher als Anthelminticum officinell. Die trocknen Strunke von *Laminaria digitata* nehmen in Wasser aufgeweicht eine knorpelige Consistenz an, und schwellen bis auf das 3- oder 4fache ihrer Dicke auf; darauf beruht ihre Anwendung bei chirurgischen Operationen als Quellmeißel statt der Pressschwämme.

Aus *Fucus vesiculosus* wird durch Ausziehen mit 54procentigem Alkohol ein Extract dargestellt, und auch als Syrup verwendet.

Die Farbstoffe der oft so schön gefärbten Tange sind wenig bekannt; nach Millardet¹⁾ enthalten sie Chlorophyll neben einem gelben Farbstoff, dem Phycocyanthin, welches in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich ist, und einen rothbraunen Farbstoff Phycophän, dessen wässrige Lösung braunroth ist; dieser Farbstoff ist unlöslich in Alkohol und Benzol. Cohn nahm noch einen anderen eigenthümlichen Farbstoff in den Fucusarten an, das Phäophyll, nach Millardet ein Gemenge von Chlorophyll mit Phycocyanthin und Phycophän.

Die Seetange werden in Schottland und Irland in mancherlei Weise für technische Zwecke verbraucht, statt Horn, Fischbein u. s. w., man hat selbst versucht die Tange zu Papier zu verarbeiten. Die feuchten Tange gehen in Gährung über, wobei sich neben anderen Fettsäuren auch Essigsäure bildet. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Wasser bildet sich ähnlich wie aus Holz ein ölartiges Product, das Fucusöl (s. d. Art. S. 295).

Die Seetange dienen wegen ihres grossen Gehaltes an Salzen, besonders an löslichen Alkalisalzen und ihres grossen Stickstoffgehaltes als sehr wirksame Dünger¹⁾; so in Cornwall, in manchen Theilen Schottlands und Irlands, auf den Hebriden, auf den Canalinselfn u. s. w. Hervé Mangon³⁾ erwähnt, dass an manchen Küstenstrichen Frankreichs die Felder seit alten Zeiten keinen anderen Dünger als Seetange erhalten; er fand in 100 Thln. solcher Tange 73,3 Wasser, 8,4 organische Trockensubstanz und 18,2 Asche (davon 2,0 in Wasser löslich). Diese Asche, Kelp oder Varec, auch deshalb wichtig weil lange Zeit das einzige Rohmaterial zur Gewinnung von Jod und Brom, wird an der Küste der Normandie (Varec), wie namentlich an den Küsten Schottlands und Irlands (Kelp) in grossen Mengen gewonnen.

Nach Eug. Marchand geben die an der französischen Küste gesammelten gewaschenen und trocknen Tange 14 bis 20 Proc. Asche; 100 Thle. trockner *Laminaria digitata* geben 17,8 Asche (1); *Lam. saccharina* = 13,8 Asche (2); *Fucus serratus* = 18,4 Asche (3); *F. siliquosus* = 11,4 Asche (4); *F. vesiculosus* = 15,6 Asche (5). — Witting⁴⁾ fand in 100 Thln. lufttrockner *Lam. saccharina* = 10 Asche (6).

	1	2	3	4	5	6
Kali	6,6	7,9	7,3	14,4	5,9	9,9
Natron	25,8	23,8	27,2	14,4	19,5	17,3
Kalk	9,7	10,2	8,9	9,5	13,8	16,7
Magnesia	5,5	5,1	4,1	7,0	6,1	11,0
Eisenoxyd *)	0,2	1,0	0,7	2,2	1,0	0,8
Chlor	30,4	28,1	25,3	30,9	24,6	0,4
Jod	5,0	1,1	0,8	0,6	0,7	0,7
Brom	0,6	1,3	0,9	0,6	0,6	—
Phosphorsäure	2,8	3,1	2,2	2,8	2,1	1,6
Schwefelsäure	11,8	19,0	17,4	16,6	24,9	18,1
Kohlensäure	2,6	2,6	6,3	1,6	2,6	24,3
Kieselsäure	2,8	1,1	1,3	1,4	2,5	—

*) mit Manganoyd.

Knauss⁵⁾ fand in der Asche des Seetangs aus dem Weissen Meere in 100 Thln.: 25,7 Chlornatrium, 1,3 Bromnatrium, 0,46 Jodnatrium, 13,0 schwefelsaures Natron, 19,4 schwefelsaures Kali, 27,3 kohlen-sauren Kalk, und Magnesia nebst Eisenoxyd, Thonerde, Manganoyd und Phosphorsäure, 7,0 schwefelsauren Kalk, 5,8 Kieselsäure.

Die Kohle von Seetang soll vortheilhaft als Entfärbungsmittel in Anwendung kommen.

Fg.

Fucusanilin s. unter Fucusöl.

trabl. 1869, S. 653. — ³⁾ Compt. rend. 49, p. 322. — ⁴⁾ J. pr. Chem. 73, S. 132. — ⁵⁾ Jahresber. d. Chem. 1860, S. 692.

Fucosol nennt Stenhouse¹⁾ einen von ihm aus Seetangen, *Fucus nodosus*, *F. vesiculosus*, *F. serratus* u. a. m. durch Destillation mit Wasser und Schwefelsäure erhaltenen öligen Körper $C_5H_4O_3$, der dem Furfuröl sehr ähnlich und auch mit ihm isomer aber nicht identisch ist. Fucosol wird aus Seetangen in gleicher Weise dargestellt wie Furfuröl aus Kleie, und das rohe Product in gleicher Weise abgeschieden und durch wiederholte Rectification gereinigt (s. S. 304). Das reine Fucosol ist ein farbloses Oel von 1,15 specif. Gew. bei 13^o, es löst sich in 14 Thln. kaltem Wasser und in 12 Thln. starkem wässrigen Ammoniak. Es färbt sich besonders bei Lichteinwirkung bald gelb und dann braun, in hermetisch geschlossenen Gefäßen hält es sich längere Zeit unverändert. Es siedet bei 172^o.

Salzsäure färbt Fucosöl grün, beim längeren Stehen dunkelgrün; Salpetersäure färbt es hellgelb, Schwefelsäure grünlichbraun. Kalilösung färbt es gelb, beim Stehen wird die Flüssigkeit roth; auch mit Anilin färbt es sich roth, durch frisch gefälltes Silberoxyd²⁾ wird es leicht oxydirt, und bildet β -Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$ (s. Bd. II, S. 214). Beim Schütteln von Fucosol mit 8 bis 9 Thln. starkem wässrigen Ammoniak bildet sich Fucosamid $C_{15}H_{12}O_3N_2$, also isomer mit Furfuramid, eine hellgelbe Masse, die durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in Nadeln krystallisirt erhalten wird; es ist leicht löslich in Weingeist. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, bildet sich Thiofucosol C_5H_4OS , dem Thiofurfuröl isomer und auch sehr ähnlich. Beim Erhitzen der Verbindung bildet sich das schwefelfreie Pyrofucosol, welches wahrscheinlich die gleiche Zusammensetzung hat wie das Pyrofurfuröl (s. S. 305).

Wird Fucosamid 20 bis 30 Minuten mit mässig starker Kalilauge gekocht, so bildet sich das isomere Fucusin $C_{15}H_{12}O_3N_2$, welches sich als ein Oel oder weiche Masse abscheidet; durch Umkrystallisiren, besonders durch Darstellung des salpetersauren Salzes, Zersetzen des reinen Salzes mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser wird Fucusin rein erhalten. Es bildet kleine Krystalle, die sich in 2400 Thln. kaltem Wasser, und ziemlich leicht in wässrigem Weingeist lösen; die Lösungen reagieren alkalisch.

Das Chlorwasserstoffsalz ist sehr leicht löslich; es krystallisirt nur aus ganz concentrirten Lösungen; bei Zusatz von Platinchlorid scheidet sich ein gelbes krystallinisches Doppelsalz $(C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ aus, welches sich aus Wasser oder Weingeist krystallisirt erhalten lässt.

Oxalsaures Salz, saures $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot C_2H_2O_4$ wird leicht in Nadeln krystallisirt erhalten; es löst sich wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser oder Weingeist.

Das neutrale Salz ist leichter löslich als das saure Salz.

Salpetersaures Salz $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot NO_3H$ lässt sich auch aus unreinem Fucusin durch Lösen in verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren leicht rein erhalten; es bildet glänzende gut ausgebildete rhombische Prismen; bei 100^o fängt es schon an sich zu zersetzen.

Mit Anilinsalz und Anilin erhitzt, bildet Fucosol ein dem Furfuranilin analoges Fucosanilin. Das Chlorwasserstoff-Fucosanilin bildet purpurfarbige Nadeln.

Fg.

Fulgurit, Fulguritquarz syn. Blitzröhrenquarz.

Fulguritanadesit nennt Abich³⁾ einen durch zahllose Blitzschläge veränderten theilweise verlasten feinkörnigen Andesin vom Gipfel des kleinen Ararat.

Fullonit, nadelförmiger bis faseriger Pyrrhosiderit in Bergkrystall vom Onegasee.

Fulmaröl. Das Fett des Eissturmvogels (*Fulmar glacialis*) ist flüssig, hat einen eigenthümlichen penetranten Geruch und 0,992 spec. Gew.; es enthält Jod und soll sonst die Eigenschaften des Leberthrans zeigen⁴⁾.

Fulmiganursäure⁵⁾. Zersetzungsproduct der Fulminursäure (s. unter Knallsäure).

Fulmin nannte Döbereiner⁶⁾ das Radical der Knallsäure, nach ihm CNO, und Fulminwasserstoff nannte er die Knallsäure, nach ihm CNOH.

Fulminam nennt Blondeau⁷⁾ eine isomere Modification des Stärkmehls, welches nach seiner Annahme im Xyloidin enthalten ist und sich bei 120^o zersetzt in Wasser und Kohle.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 74, S. 284. — ²⁾ Stenhouse, Ebend. 163, S. 184. — ³⁾ Wien. Acad. Ber. 60, S. 153. — ⁴⁾ Chem. Centrbl. 1873, S. 63. — ⁵⁾ Steiner, Dt. chem. Ges. 1876, S. 786. — ⁶⁾ J. pr. Chem. 15, S. 317. — ⁷⁾ Ann. ch. phys. [3] 68, p. 469.

Fulminatin nennt Fuchs¹⁾ eine als Sprengmittel verwendete Mischung von Nitroglycerin mit einer nicht näher angegebenen Substanz, welche bei der Explosion sich fast vollständig vergast.

Fulminose nennt Blondeau²⁾ eine Modification der Cellulose (s. Bd. II, S. 461), welche nach seiner Ansicht auch in der Schiessbaumwolle enthalten ist.

Fulminursäure. Umsetzungsproduct der Knallsäure (s. d. Art.).

Fulvinschwefelsäure nennt Berzelius³⁾ ein neben Flavinschwefelsäure entstehendes Zersetzungsproduct der Indigblauschwefelsäure (s. unter Indigo).

Fumarin. Peschier⁴⁾ gab an, dass das Kraut von *Fumaria officinalis* ein Alkaloid enthalte, das Fumarin. Nach Hannon⁵⁾ wird der ausgepresste Saft der Pflanze mit etwas Säure versetzt, zur Extractdicke verdampft und dann mit Alkohol behandelt, worauf beim Verdampfen Fumarinsalz krystallisiren soll, welches durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird. Aus der Lösung der bitter schmeckenden Salze fallen Alkalien die amorphe Base, welche beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt; nach Peschier ist sie unlöslich in Aether. Fg.

Fumarsäure, Glauciumsäure, Flechtensäure, Paramaleinsäure, Boletsäure. Von Winckler¹⁾ (1833) aus dem blühenden Kraut von *Fumaria officinalis* dargestellte zweibasische zweiatomige Säure, isomer mit Maleinsäure.

Formel $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH(COOH) \\ | \\ CH(COOH) \end{matrix}$. Die Säure findet sich ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche, so im Kraut von *Glaucium luteum*¹⁹⁾, von *Corydalis bulbosa*, im *Lichen island.* (Flechtensäure von Pfaff²⁾, in verschiedenen Schwämmen: *Boletus ignarius*, *B. juglandis*, *B. laricis*, in Trüffeln, Morcheln u. a. m. (Boletsäure von Braconnot³⁾). Die einzelnen Säuren wurden früher für eigenthümlich gehalten, daher die Namen „Glauciumsäure“, „Flechtensäure“ u. s. w., und erst später ward die Identität derselben mit der Fumarsäure nachgewiesen. Fumarsäure bildet sich häufig durch Umsetzung anderer Körper, so beim Erhitzen von Aepfelsäure oder Maleinsäure⁴⁾ (daher Pelouze⁵⁾ sie Paramaleinsäure nennt); ferner aus Maleinsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; aus Aepfelsäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder überschüssiger Bromwasserstoffsäure⁶⁾, oder durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Aepfelsäure-Diäthyläther⁷⁾; ferner aus Maleinsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff oder verdünnter Salpetersäure⁸⁾; aus Monobrombernsteinsäure durch Erhitzen mit Wasser⁹⁾; aus Sulfomaleinsäure durch Schmelzen mit Kali¹⁸⁾; aus Dibrombernsteinsäure¹⁰⁾ durch Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer und Jodkalium auf 150°; aus Dichlorpropionsäure¹¹⁾ (aus Glycerinsäure) durch Erhitzen mit alkoholischer Lösung von Cyankalium. — Bei Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäure¹²⁾ bildet sich ein weisser Körper $C_4H_4O_3$, vielleicht das Fumaraldehyd (s. Bd. II, S. 213), der bei Einwirkung von Silberoxyd oder bei Einwirkung von wässrigem Brom Fumarsäure giebt. Auch beim Erhitzen der Eiweisskörper mit Salpeter-Salzsäure soll sich Fumarsäure bilden¹³⁾. Nach Carius⁴⁾ ist die von ihm aus Trichlorphenomalsäure (aus Benzol durch chlorige Säure ClO_2H entstanden) durch Einwirkung von Barytwasser erhaltene Phenakonsäure identisch mit Fumarsäure.

1) Chem. Centralb. 1872, S. 159. — 2) Ann. ch. phys. [3] 68, p. 465. — 3) Lehrb. 4. Aufl. 7, S. 229. — 4) N. Tromsd. J. 17 2., S. 80. — 5) Jahresber. d. Chem. 1852, S. 550. Fumarsäure etc.: 1) Rep. Pharm. 39, S. 48, 368; 48, S. 39, 363. — 2) Schödlér, Ann. Ch. Pharm. 17, S. 148. — 3) Bolley, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 47. — 4) Dt. chem. Ges. 1871, S. 928. — 5) Pelouze, Ann. ch. phys. [2] 56, p. 72; Ann. Ch. Pharm. 11, S. 263. — 6) Dessaigues, Jahresber. d. Chem. 1850, S. 375; 1857, S. 308. — 7) Henry, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 178. — 8) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. 130, S. 21. — 9) Fittig u. Dorn, Ann. Ch. Pharm. 188, S. 190. — 10) Zeitschr. Chem. 1868, S. 257; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 292. — 11) Werigo u. Tanatar, Ann. Ch. Pharm. 174, S. 367; Chem. Centralbl. 1874, S. 804. — 12) Limpricht, Ann. Ch. Pharm. 165, S. 285. — 13) Mühlhäuser, Ann. Ch. Pharm. 101, S. 176. — 14) Pasteur, Ann. ch. phys. [3] 31, p. 92. — 15) v. Richter, Jahresber. d. Chem. 1868, S. 520. — 16) Loidl, Dt. chem. Ges. 1876, S. 925. — 17) Credner, Zeitschr. Chem. 1870, S. 77. — 18) Strecker u. Messel, Chem. Centralbl. 1870, S. 659. — 19) Probst, Ann. Ch. Pharm. 31, S. 248. — 20) Perkin u. Duppa, Ann. Ch. Pharm. 112, S. 24; Kekulé, Ebend. Suppl. 2, S. 86. — 21) Ann. Ch. Pharm. 165, S. 295. — 22) Ann. Ch. Pharm. 49, S. 31. — 23) Otto, Ann. Ch. Pharm. 127, S. 178. — 24) Jungfleisch, Bull. soc. chim. Paris (1878) 30, p. 147.

Zur Darstellung von Fumarsäure wird die ganze Pflanze von *Fumaria officinalis* zur Zeit der Blüthe mit Wasser ausgekocht, und die Abkochung zum dünnen Syrup abgedampft, der zur Zersetzung von Kalksalz noch heiss mit etwas Salzsäure versetzt wird; nach längerem Stehen scheiden sich Krystallkrusten von unreiner Fumarsäure ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird¹⁾. Wird die Abkochung des Erdrauches kochend mit überschüssigem Bleizucker versetzt, und sogleich colirt, so krystallisirt beim Erkalten fumarsaures Blei, durch dessen Zersetzung leicht die freie Säure erhalten wird¹⁴⁾. Um aus isländischem Moos Flechtensäure darzustellen, lässt man die Flechte mit Wasser und Kalkmilch 5 bis 6 Tage maceriren, presst die Flüssigkeit ab, dampft sie zur Hälfte ein, und säuert dann mit Essigsäure an. Die Flüssigkeit wird erhitzt mit wenig Bleiessig versetzt, um Farbstoff abzuschneiden; aus den heiss filtrirten Flüssigkeiten setzt sich fumarsaures Blei ab, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die so erhaltene Säure wird durch Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure gereinigt²⁾.

Am leichtesten wird Fumarsäure durch Erhitzen von Aepfelsäure ($C_4H_6O_5$) oder Maleinsäure ($C_4H_4O_4$) auf etwa 140^0 bis 150^0 erhalten, wobei Fumarsäure zurückbleibt. Wird Aepfelsäure mit wenig Wasser längere Zeit auf 180^0 erhitzt, so verwandelt sie sich fast vollständig in Fumarsäure²⁴⁾.

Fumarsäure bildet farblose Prismen, ist in etwa 200 bis 300 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol (in etwa 20 Thln. 80 proc.) und in Aether; die Lösungen sind stark sauer, optisch inactiv. Die Säure verflüchtigt sich über 200^0 ohne zu schmelzen theilweise unzersetzt, zum Theil bildet sich die isomere Maleinsäure, über 250^0 erhitzt bildet sich hauptsächlich Maleinsäureanhydrid $C_4H_2O_3$.

Bei der Elektrolyse der Fumarsäure in alkalischer Lösung bildet sich an der Anode Acetylen und Sauerstoff, an der Kathode Bernsteinsäure und Wasserstoff. Beim Erhitzen der Säure mit viel Wasser auf 150^0 setzt der grösste Theil sich wieder in Aepfelsäure um²⁴⁾. Beim Kochen von Fumarsäure mit Bleihyperoxyd oder mit saurem chromsauren Kali, sowie beim Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht zersetzt. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird sie zerlegt. Beim Erhitzen von 84 Thln. Fumarsäure mit 290 Thln. Phosphorpentachlorid bildet sich Fumarylchlorid $C_4H_2O_2 \cdot Cl_2$, eine farblose leicht bewegliche schwere Flüssigkeit, bei etwa 160^0 siedend, wobei sie sich unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt. Das Chlorid bindet 2 At. Brom und bildet Chlordibromsuccinyl. Mit Alkohol gemischt bildet Fumarylchlorid Fumarsäureäther²⁰⁾. Fumarsäure wird durch Brom bei Gegenwart von Wasser erst bei 100^0 zersetzt, es bildet sich Dibrombernsteinsäure: $C_4H_4Br_2O_4$.

Mit überschüssiger Salzsäure längere Zeit auf 140^0 erhitzt, wird ein Theil der Säure in einen Syrup verwandelt, der wie es scheint Aepfelsäure enthält.

Dibromfumarsäure nennt Limpricht²¹⁾ eine bei Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäure erhaltene krystallisirbare Säure $C_4H_2Br_2O_4$, welche in einem Strome trockner Kohlensäure erhitzt ein Sublimat giebt, wahrscheinlich das Anhydrid der Säure, weisse Nadeln, die bei 95^0 bis 120^0 schmelzen, aber schon bei 70^0 sublimiren.

Bromwasserstoff wirkt erst bei 120^0 auf Fumarsäure ein, wobei sich Monobrombernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$ bildet⁹⁾.

Durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure, sowie bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Fumarsäure bildet sich Bernsteinsäure.

Beim Lösen von Zink in wässriger Fumarsäure bildet sich neben fumar-saurem Zink etwas Bernsteinsäure; bei Einwirkung von Zink auf eine alkalische Lösung der Fumarsäure bildet sich bernsteinsaures Salz.

Wird Fumarsäure mit wässriger Natronlauge längere Zeit auf 100^0 erhitzt, so bildet sich optisch inactive Aepfelsäure¹⁶⁾.

Fumarsäure mit Kalk gesättigt und durch Casein in Gährung versetzt, bildet bernsteinsaures Salz.

Sulfofumarsäure $C_4H_3SO_4(OH)_3$ bildet sich beim Kochen von Fumarsäure mit gelöstem Kalibisulfit und kohlensaurem Kali; die Säure krystallisirt über Schwefelsäure verdampft in leicht zerfliesslichen Krystallen; die Lösung mit Ammoniak neutralisirt giebt mit Bleizucker einen weissen Niederschlag. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, oder beim Erwärmen mit Kalilauge bildet sich wieder Fumarsäure. Die Sulfofumarsäure ist eine dreibasische Säure; sie bildet neutrale und saure Salze.

Saures Ammoniak-salz $C_4H_5SO_7 \cdot NH_4$ bildet Krystalle. Das Barytsalz $(C_4H_3SO_7)_2 \cdot Ba_3$ wird durch Fällen des neutralen Kalisalzes erhalten.

Neutrales Bleisalz $(C_4H_3SO_7)_2 \cdot Pb_3 + 4H_2O$. Durch Fällen des sauren

Kalisalzes mit Bleizucker scheidet es sich aus der warmen Flüssigkeit in Krystallen ab. Basisches Bleisalz $(C_4H_3SO_7)_2 \cdot Pb_3 + 2PbO$ wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Bleizucker als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Neutrales Kalisalz $C_4H_3SO_7 \cdot K_3 + H_2O$ krystallisirt in farblosen Warzen; das saure Kalisalz $= (C_4H_4SO_7 \cdot K_2) + 4C_4H_6SO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirbar. Das Kalksalz $(C_4H_3SO_7)_2 \cdot Ca_3 + 6H_2O$ bildet farblose an der Luft verwitternde Blättchen.

Das Kupfersalz bildet eine grünliche amorphe in Wasser lösliche Masse. Silbersalz $C_4H_3SO_7 \cdot Ag_3$, durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes dargestellt, ist krystallinisch in Wasser löslich.

Die Sulfofumarsäure ist mit Sulfobernsteinsäure isomer, aber sie ist nicht mit derselben identisch¹⁷⁾.

Die Fumarsäure ist eine zweiatomige Säure; sie bildet neutrale $C_4H_2O_4 \cdot M_2$ und saure Fumarsäure-Salze $C_4H_3O_4 \cdot M$. Diese sind hauptsächlich von Rieckher²²⁾ untersucht. Sie werden direct aus Fumarsäure oder durch Erhitzen der äpfel-sauren Salze erhalten.

Die Fumarsäure-Salze sind meistens in Wasser löslich, weniger in wässrigem, nicht in absolutem Alkohol; Baryt- und Kalksalze fällen weder die freie Fumarsäure noch ihre Salze; Eisenchlorid giebt mit den Salzen einen zimtbraunen Niederschlag; die freie Säure wie ihre Salze werden durch Bleiacetat wie durch Silber-salpeter gefällt, die Niederschläge werden beim Stehen nicht krystallinisch; das Bleisalz löst sich beim Kochen in vielem Wasser ohne zu schmelzen. Das Silbersalz ist sehr unlöslich, entsteht daher noch bei grosser Verdünnung. Salpetersäure löst die in Wasser unlöslichen Salze.

Viele Fumarsäure-Salze enthalten Krystallwasser, welches erst bei 200^0 vollständig ausgetrieben wird. Stärkere Säuren zersetzen die fumarsauren Salze; bei nicht zu grosser Verdünnung scheidet sich Fumarsäure krystallinisch ab. Essig-säure zersetzt die fumarsauren Salze nicht; durch Verdampfen von essigsauerm Salz mit Fumarsäure werden daher die fumarsauren Salze leicht dargestellt.

Ammoniaksalz. Das saure Salz $C_4H_3O_4 \cdot NH_4$ bildet grosse farblose monokline Krystalle, die in Wasser und wässrigem Alkohol sich lösen. Die Lösung des neutralen Salzes verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Barytsalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Ba$. Scheidet sich beim Mischen heisser concentrirter Lösungen von essigsauerm Baryt und freier Fumarsäure als körnig krystallinisches Salz ab, welches von Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren wenig gelöst wird. Aus einer Mischung der nicht concentrirten Lösungen von Chlorbarium und Ammoniaksalz scheidet sich ein wasserhaltendes Barytsalz in rhombischen Säulen ab, die an der Luft verwittern, und bei $100^0 = 20,8$ Proc. Wasser verlieren ($= 3\frac{1}{2}H_2O$).

Bleisalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Pb$. Bildet sich beim Erhitzen des Bleimalats auf 220^0 . — Durch Fällen von fumarsauerm Kali wird ein weisses krystallinisches Salz $C_4H_2O_4 \cdot Pb + 2H_2O$ ($3H_2O$ nach Pelouze) erhalten, welches sich wenig in kaltem, aber ziemlich reichlich in kochendem Wasser löst, und daraus in Nadeln krystallisirt.

Durch Fällen von saurem fumarsauren Salz mit Bleiessig werden dichte Niederschläge von weissen basischen Salzen $C_4H_2O_4 \cdot Pb + PbO$ und $C_4H_2O_4 \cdot Pb + 2PbO$ erhalten; diese Salze enthalten Wasser, welches bei 130^0 vollständig entweicht. Aus kochendem Bleiessig²³⁾ fällt auf Zusatz von mit Alkali nahezu neutralisirter Fumarsäure ein weisser in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag $C_4H_2O_4 \cdot Pb + Pb(OH)_2$.

Basisches Eisenoxydsalz $(C_4H_2O_4)_2 \cdot OFe_2$ bildet einen zimtfarbenen voluminösen Niederschlag.

Kalisalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot K_2 + 2H_2O$. Krystallisirt aus der Lösung in glänzenden Säulen, die sich leicht in Wasser lösen, aus dieser Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Alkohol als flüssige allmählig krystallisirende Masse ab.

Saures Salz $C_4H_3O_4 \cdot K + H_2O$ krystallisirt in glänzenden luftbeständigen Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, und ziemlich reichlich auch in kochendem Weingeist lösen.

Kalksalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Ca + 3H_2O$. Findet sich im Kraut von *Fumaria officinalis*. Es wird wie das Barytsalz dargestellt, und bildet glänzende Krystalle, die sich schwer in Wasser lösen; sie verlieren erst bei 200^0 alles Krystallwasser.

Kobaltsalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Co + 3H_2O$. Wird aus einer concentrirten Lösung von essigsauerm Kobalt und Fumarsäure durch Alkohol als rosenrothes in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten, welches bei 100^0 etwa $\frac{2}{3}$ des Krystallwassers verliert; bei 200^0 getrocknet wasserfrei ist.

Kupfersalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Cu \cdot 3 H_2O$. Scheidet sich aus der heissen Lösung von Fumarsäure in essigsauerm Kupfer als blaugrünes Krystallmehl ab, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, aus der dunkelblauen Lösung scheidet sich auf Zumischen von Weingeist ein Cuprammoniumsals in blauen seidenglänzenden Nadeln ab.

Magnesiumsalz $C_4H_2O_4 \cdot Mg + 4 H_2O$. Wird durch Fällen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol als weisses Pulver erhalten; es ist sehr leicht löslich in Wasser, und bleibt beim Verdampfen der Lösung als amorphe gummiartige Masse zurück.

Manganoxydulsalz $C_4H_2O_4 \cdot Mn + 3 H_2O$. Wird wie das Kupfersalz dargestellt; es bildet ein gelblichweisses Pulver, welches sich in Wasser schwer löst.

Natronsalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Na_2 + 3 H_2O$. Krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzenden luftbeständigen Nadeln oder Säulen, die sich leicht schon in kaltem Wasser lösen; aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet Alkohol das Salz $C_4H_2O_4 \cdot Na_2 \cdot H_2O$ als krystallinisches Pulver ab. Saures Natronsalz, sowie Doppelsalze von Natron mit Kali oder Ammoniak sind nicht dargestellt.

Nickelsalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Ni + 4 H_2O$. Bildet, wie das Kobaltsalz dargestellt, ein blässgrünes Pulver, welches in Wasser, in wässrigem Weingeist und in Ammoniak löslich ist.

Quecksilberoxydsalz. Freie Fumarsäure fällt weder Quecksilberchlorid noch das Nitrat. Durch Fällen des Chlorids mit neutralem Kalisalz wird ein gelblichweisser Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop krystallinisch, aber als ein Gemenge von weissen und gelben Krystallen erscheint.

Quecksilberoxydulsalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Hg_2$. Wird durch Fällen des Nitrats mit der freien Säure oder dem Alkalisalz als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Silbersalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Ag_2$. Wird leicht durch Fällung erhalten; 1 Thl. Fumarsäure in 200000 Thln. Wasser gelöst, giebt mit Silbersalpeter noch eine Trübung. Das Silbersalz ist meist amorph, unlöslich in Wasser; am Licht wird es grau; beim Erhitzen des trocknen Salzes verzischt es wie Schiesspulver. Das Silbersalz löst sich in wässrigem Ammoniak; beim Verdunsten bilden sich farblose Krystalle von fumarsauerm Silberoxyd-Ammoniak.

Strontiumsalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Sr \cdot 3 H_2O$. Wird wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich wie dieses.

Zinksalz, neutrales $C_4H_2O_4 \cdot Zn + 3 H_2O$. Bildet sich beim Abdampfen einer Lösung von fumarsauerm Kali und essigsauerm Zink in der Wärme in luftbeständigen Säulen, die sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen. Beim Verdunsten der Salzlösung bei niedrigerer Temperatur bilden sich grössere an der Luft verwitternde Krystalle des Salzes $C_4H_2O_4 \cdot Zn + 4 H_2O$. *Fg.*

Fumarsäure-Aether. Es sind zwei Aethylverbindungen dargestellt, die neutrale Verbindung der Fumarsäure-Aethylester, und die saure Verbindung, die Aethylfumarsäure.

Fumarsäure-Aethyläther $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ bildet sich bei Einwirkung von Fumarylchlorid auf Alkohol²⁾, sowie beim Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol³⁾ auf 120°; er wird durch Sättigen der Lösung von Fumarsäure oder von Aepfelsäure in Alkohol mit Salzsäuregas¹⁾ erhalten, sowie auch durch Destillation von Aepfelsäureäthyläther für sich, oder nach Zusatz von Phosphorperchlorid⁴⁾. Der Aether bildet eine ölartige Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch, von 1,106 specif. Gew. bei 11°, wenig löslich in Wasser; er siedet bei 225° (Henry), 218° (Laubenheimer), 216° (Hübner und Schreiber⁵⁾). Durch Alkalien wird er leicht verseift; mit Ammoniak¹⁾ geschüttelt, bildet er nach längerer Einwirkung Fumaramid = $C_4H_2O_2 \cdot (NH_2)_2$; dieses bildet glänzende weisse Schuppen, ist unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol; aus der Lösung in siedendem Wasser scheidet es sich zum Theil unverändert ab; beim längeren Kochen mit Wasser, leichter bei Zusatz von Säuren und Alkalien geht es in fumarsaures Ammoniak über.

Die kochende wässrige Lösung von Fumaramid löst Quecksilberoxyd, und setzt beim Erkalten die Verbindung $C_4H_2O_2 \cdot (NH_2)_2 \cdot HgO$ als weisses Pulver ab⁶⁾.

Aethylfumarsäure³⁾ $C_4H_2O_4 \cdot C_2H_5$ bildet sich neben dem Ester bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Fumarsäure oder Aepfelsäure in absolutem Alkohol, sowie beim Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol

Fumarsäure-Aether: 1) Hagen, Ann. Ch. Pharm. 38, S. 274. — 2) Perkin u. Duppa, Ebend. 112, S. 24. — 3) Laubenheimer, Ebend. 164, S. 294. — 4) Henry, Ebend. 156, S. 178. — 5) Chem. Centrabl. 1872, S. 564. — 6) Dessaignes, Ann. ch. phys. [3] 34, p. 143.

auf 120°; nach fünfständigem Erhitzen wird nach Zusatz von Wasser der Alkohol verdunstet, worauf beim längeren Stehen die Aethylfumarsäure krystallisirt. Die Krystallblättchen fühlen sich fettig an, lösen sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, und schmelzen in gelinder Wärme. Die Säure bildet mit den Alkalien lösliche Salze, welche mit Silbernitrat einen krystallinischen weissen Niederschlag des Silbersalzes $C_4H_2O_4 \cdot C_2H_5 \cdot Ag$ geben. Dieses löst sich bei nahe 9° in 436 Thln., bei 12° in etwa 330 Thln. Wasser, in heissem Wasser ist es viel leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen farblosen Nadeln; beim langsamen Erhitzen zersetzt es sich ruhig. *Fg.*

Fumarsäurealdehyd $C_4H_4O_3$ ist nach Limpricht¹⁾ der von ihm aus Brenzschleimsäure durch Einwirkung von wässrigem Brom erhaltene krystallisirbare Körper (s. Bd. II, S. 213). *Fg.*

Fumarsäure-Amide. Das dem neutralen Ammoniaksalz der Säure entsprechende Fumaramid ist durch Zersetzung des Fumarsäure-Aethers (s. S. 299) dargestellt.

Das dem sauren Salz entsprechende Fumarimid $C_4H_3O_2N = C_4H_2O_2 \cdot NH$ (d. i. $C_4H_3O_4 \cdot NH_4 - 2H_2O$) ist nicht aus fumarsaurem Salz dargestellt, sondern aus saurem äpfelsauren Ammoniak durch Erhitzen auf 180°, Kochen des Rückstandes mit Wasser und Versetzen mit Salzsäure, wonach es sich abscheidet²⁾.

Dessaignes³⁾ sowie Pasteur⁴⁾ erhielten beim Erhitzen von saurem Ammoniakmalat neben Maleinsäure und Fumarsäure ein unlösliches Imid, welches nach Dessaignes = $C_4H_5O_3N$, nach Pasteur = $C_8H_8O_5N_2$ ist, also mehr H_2O enthält als Fumarimid. *Fg.*

Fumarylchlorid s. unter Fumarsäure. Zersetzung mit Phosphorchlorid (S. 297).

Fune nennt L. Gmelin das Benzol, und entsprechend die Benzolverbindungen.

Fungin. Braconnot⁵⁾ nahm an, dass die beim Ausziehen der Schwämme oder Pilze mit Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und verdünnten Alkalien zurückbleibende Faser eine einfache eigenthümliche Substanz sei, die er deshalb „Fungin“ nannte. Das Fungin ist aber unreine Cellulose, die noch Proteinsubstanzen enthält.

Funidin syn. Benzidin s. Diamidodiphenyl.

Funkit ist Angit.

Furfuracrylsäure, Furfuraldehyd, Furfuralkohol s. unter Furfurol.

Furfuramid, Furfurolamid. Das dem Hydrobenzamid entsprechende Amid des Furfurals $C_{15}H_{12}O_3N_2 = (C_5H_4O)_3N_2$, von Fownes¹⁾ entdeckt, bildet sich bei längerer Einwirkung von 5 Thln. wässrigem Ammoniak auf 1 Thl. Furfurol; die nach einiger Zeit vollständig erstarrte Masse wird durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Furfuramid krystallisirt in farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und bei 117° schmelzen; sie reagiren neutral und zeigen keine basischen Eigenschaften. Beim längeren Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, leichter bei Zusatz von etwas Säure zerfällt das Amid in Furfurol und Ammoniak. Beim Erhitzen für sich auf 110° bis 120°²⁾, sowie beim Kochen mit verdünnter Kalilauge verwandelt Furfuramid sich in das isomere Furfurin (s. d. A.).

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfuramid bildet sich Furfurol und Ammoniaksalz; zugleich bildet sich noch ein anderer Körper, der durch Aether sich ausziehen lässt und beim Verdunsten der Aetherlösung als rother syrupartiger Rückstand bleibt, der sich, wenn aller Aether verdampft ist, plötzlich unter Erwärmung und unter Entwicklung reichlicher Mengen von Stickoxyd zersetzt, wobei zuletzt ein harziger saurer Rückstand bleibt. Bei grösseren Mengen ist die Reaction oft so heftig, dass die ganze Masse sich plötzlich zersetzt unter Entwicklung einer Flamme und unter Zurücklassung von Kohle (Rob. Schiff³⁾).

Wird Schwefelwasserstoff in die Lösung von Furfuramid geleitet, so bildet sich Thiofurfol C_5H_4OS (s. S. 305).

1) Ann. Ch. Pharm. 165, S. 286. — 2) Wolff, Ann. Ch. Pharm. 75, S. 293. —

3) Jahresber. d. Chem. 1850, S. 375, 414. — 4) Ebend. 1851, S. 392. — 5) Ann. ch. phys. 79, p. 276.

Furfuramid: 1) Ann. Ch. Pharm. 54, S. 52. — 2) Bertagnini, Ebend. 88, S. 128. — 3) Dt. chem. Ges. 1877, S. 1190. — 4) Ann. Ch. Pharm. 69, S. 87.

Mit Selenwasserstoff bildet Furfuramid das Selenofurfol $C_5H_4O \cdot Se$ (Cahours⁴).

Beim Erhitzen von Furfuramid in alkoholischer Lösung mit Allylsenföl³) bildet sich die Verbindung $(C_5H_4O)_3 \cdot N_2 + CSN \cdot C_6H_5$, welche in weissen seideartigen Nadeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, sich wenig in Alkohol, leichter in Aether lösen und bei 118° schmelzen. Bei ungefähr 135° zersetzt sich der Körper (R. Schiff³).

Mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung erwärmt, bildet Furfuramid die Verbindung Phenylsenföl-Furfuramid = $(C_5H_4O)_3N_2 \cdot CSN \cdot C_6H_5 + H_2O$; es sind weisse Krystalle, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether wenig löslich sind, sich aber in heissem Alkohol reichlich lösen. Die Krystalle färben sich, wenn sie einige Zeit auf 100° erhitzt werden, dunkel ohne bedeutenden Gewichtsverlust³).
Fg.

Furfurangelicasäure s. unter Furfurol (S. 305).

Furfuranilin, von Stenhouse¹) zuerst dargestellt und untersucht, bildet sich wenn Furfurol mit Anilin erhitzt wird; hierbei verändert es sich aber so rasch, dass es nicht gelingt es rein zu erhalten; aus seinen Salzen lässt es sich jedoch rein abscheiden.

Das Furfuranilin ist eine Base, die Salze können auch direct durch Einwirkung von Anilin mit Anilinsalzen auf Furfurol dargestellt werden. Aus der Chlorwasserstoffverbindung lässt sich durch Zerreiben mit Wasser und wässrigem Ammoniak das freie Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_5H_4O_2 \cdot (C_6H_7N)_2$ als eine blassbraune glänzende harzartige Masse erhalten, welche in der Wärme leicht weich wird und sich dann zu Fäden ausziehen lässt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; sie zersetzt sich bald an der Luft, oder beim Kochen mit Alkohol. Das Furfuranilin ist eine Base; wird die concentrirte alkoholische Lösung mit Säure versetzt, so färbt sie sich tief roth und erstarrt in kurzer Zeit.

Chlorwasserstoffsäures Salz $C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$. Wird direct durch Mischen warmer Lösungen von 65 Thln. Chlorwasserstoff-Anilin mit 46 Thln. Anilin in 400 Thln. Weingeist, und von 48 Thln. Furfurol in 400 Thln. Weingeist erhalten. Die Mischung erstarrt bald zu einem Brei von chlorwasserstoffsäurem Furfuranilin; durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird das Salz rein in purpurfarbenen nach dem Trocknen metallglänzenden Krystallen erhalten; es ist löslich in heissem Weingeist, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Das trockne Salz verändert sich bei Lichtabschluss nicht an der Luft; das feuchte Salz zersetzt sich; beim Kochen mit reinem Wasser wird es langsam, bei Zusatz von etwas Säure oder Alkali rasch zersetzt.

Salpetersäures Salz $C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot NO_3H$. Wird ähnlich dem vorhergehenden Salze (aus 23 Thln. Anilin, 39 Thln. salpetersäurem Anilin und 24 Thln. Furfurol in alkoholischen Lösungen) dargestellt; es krystallisirt beim Erkalten der gemischten Lösung, und wird ähnlich wie das Chlorhydrat gereinigt; es ist diesem ähnlich und verhält sich ihm auch ähnlich, nur ist es leichter löslich in warmem Weingeist.

Schwefelsäures Salz krystallisirt in kleinen purpurfarbigen Nadeln, die sich beim Umkrystallisiren grösstentheils zersetzen.

Furfurtoluidin²).

Analog wie Anilin verbindet sich auch Toluidin mit Furfurol; eine Lösung von Toluidin und Furfurol in Alkohol färbt sich erst nach einiger Zeit roth. Wird Toluidinsalz mit Toluidin und Furfurol in warmem Alkohol gelöst, so bilden sich sogleich Furfurtoluidinsalze, durch deren Zersetzung mit Ammoniak das freie Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_5H_4O_2 \cdot (C_7H_9N)_2$ erhalten wird; durch Auflösen in Aether, Verdampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes im Vacuum wird es als braune amorphe Masse erhalten, welche weniger leicht schmilzt und weniger leicht sich zersetzt als das Furfuranilin.

Chlorwasserstoff-Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$. Wird durch Mischen der Lösungen von 9 Thln. Toluidin und 12 Thln. Chlorwasserstoff-Toluidin in 150 Thln. Alkohol und von 8 Thln. Furfurol in 150 Thln. Alkohol erhalten; aus der tiefrothen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Salz in kleinen rothen Krystallnadeln, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden.

Salpetersaures Salz $C_{19}H_{22}O_3N_2 \cdot NO_3H$ (aus 9 Thln. Toluidin, 14 Thln. Toluidinnitrat und 8 Thln. Furfurol in alkoholischen Lösungen). Krystallisirt in tief purpurfarbenen Nadeln. *Fg.*

Furfurbutylen s. unter Furfurol (S. 305).

Furfurin. Eine tertiäre Diaminbase $(C_5H_4O)_3 \cdot N_2$, von Fownes¹⁾ (1845) entdeckt, bildet sich durch Umwandlung des isomeren Furfuramids beim Erhitzen für sich²⁾, oder beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Zu seiner Darstellung trägt man Furfuramid in kochende verdünnte Kalilauge³⁾ und lässt 10 bis 15 Minuten kochen; die beim Stehen sich abscheidende ölige Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser wird der Rückstand in verdünnter kochender wässriger Oxalsäure gelöst; das beim Erkalten abgeschiedene saure Oxalat wird durch Auflösen in heissem Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt; die kochende Lösung des reinen Salzes wird mit Ammoniak versetzt, wobei reines Furfurin krystallisirt. Auch durch halbstündiges Erhitzen von reinem Furfuramid auf 110^0 bis 120^0 , oder durch Einleiten von Ammoniakgas in Furfurol, das auf 120^0 erhitzt ist, wird Furfurin erhalten²⁾, und dann nach der angegebenen Methode gereinigt.

Furfurin bildet feine weisse seideglänzende Nadeln, die geruchlos und luftbeständig sind; sie sind in etwa 137 Thln. kochendem Wasser löslich, scheiden sich beim Erkalten aber fast vollständig ab; Furfurin löst sich leicht in Alkohol und Aether und schmilzt unter 100^0 nach Fownes; bei 116^0 nach R. Schiff³⁾. Das Furfurin wenn trocken verändert sich nicht an der Luft, wenn feucht färbt es sich braun oder roth; Chlor und Brom zersetzen Furfurin vollständig; bei Einwirkung von Jod geht ein Theil der Base in Jodhydrat über, während ein anderer Theil zersetzt wird⁴⁾.

Wird in einer alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Furfurin salpetrige Säure geleitet, oder die Lösung von Furfurin in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich ein gelblicher krystallinischer Körper ab $= C_{30}H_{27}N_5O_{15}$, der in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich ist und bei 95^0 schmilzt.

Mit ammoniakalischem Silbernitrat bildet dieses Derivat ein körniges lichtbeständiges Doppelsalz.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt bildet sich das Doppelsalz $(C_{30}H_{27}N_5O_{15} \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, das ziemlich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Aether löslich ist³⁾.

Wird die Lösung von trockenem Furfurin in wasserfreiem Aether mit trockner salpetriger Säure gesättigt, so bildet sich eine kleine Menge eines leicht zersetzbaren Körpers, der bei 82^0 sich dunkel färbt und dann langsam verkohlt³⁾.

Nascirender Wasserstoff scheint auf Furfurin nicht einzuwirken.

Beim Erhitzen von Furfurin mit Chloroform und Kalilauge bildet sich keine dem Carbylamin ähnliche Verbindung.

Furfurin löst sich beim gelinden Erwärmen in Essigsäureanhydrid; beim Erkalten krystallisirt Monacetylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_3 \cdot N_2$, eine weisse krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich auch in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig; sie bräunt sich bei 240^0 und schmilzt bei ungefähr 250^0 unter vollständiger Zersetzung.

Bei Einwirkung von Brom auf eine kalte Lösung von Acetylfurfurin in Eisessig bildet sich Hexabromacetylfurfurin $C_{15}H_{11} \cdot C_2H_3O \cdot O_3N_2 \cdot Br_6$, welches sich beim Eingiessen der Lösung in Wasser als gelblichweisses Pulver abscheidet; es löst sich in Eisessig, und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert abgeschieden; in Alkohol löst es sich leicht unter Zersetzung und Freiwerden von Bromwasserstoff³⁾.

Von schmelzendem Kali wird Acetylfurfurin zersetzt. Es zeigt keine basische Reaction und verbindet sich nicht mit Säuren.

Beim Erhitzen von Jodäthyl mit Furfurin⁴⁾ bildet sich Jodwasserstoff-Aethylfurfurin, aus welchem durch Silberoxyd das Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)O_3N_2$ als syrupartige nicht krystallisirbare Masse erhalten wird; es ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid bildet sich das krystallisirbare Doppelsalz $(C_{15}H_{11} \cdot C_2H_5 \cdot O_3N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Furfurin: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 54, S. 52. — ²⁾ Bertagnini, Ebend. 88, S. 128. —

³⁾ Rob. Schiff, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1188. — ⁴⁾ Davidson, Pharm. Centrbl. 1855, S. 851. — ⁵⁾ Döbereiner, J. pr. Chem. 46, S. 169. — ⁶⁾ Svanberg u. Bergstrand, J. pr. Chem. 66, S. 229. — ⁷⁾ How, Pharm. Centrbl. 1855, S. 95. —

⁸⁾ Boedecker, Ann. Ch. Pharm. 71, S. 63.

Jodwasserstoff-Aethylfurfurin $C_{15}H_{11} \cdot C_2H_5 \cdot O_3N_2 \cdot HJ$ scheidet sich aus der Lösung nur bei freiwilligem Verdunsten in Krystallen ab, die sich in 36 Thln. kaltem Wasser, leichter in Alkohol oder Aether lösen.

Beim längeren Erhitzen von Furfurin mit Jodamyl⁴⁾ auf 100⁰ bildet sich Jodwasserstoff-Amylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_5H_{11})O_3 \cdot N_3 \cdot HJ$, Krystalle, die sich schwer in Wasser lösen und beim Abdampfen der Lösung als gummiartige Masse zurückbleiben⁴⁾.

Das Chlorwasserstoff-Amylfurfurin-Platinchlorid $[C_{15}H_{11}(C_5H_{11})O_3 \cdot N_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ bildet ein gelbes Krystallpulver, das in Wasser schwer löslich ist⁴⁾.

Furfurin ist eine einsäurige Base; seine Lösung reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren, beim Kochen zersetzt es die Ammoniaksalze; bei gewöhnlicher Temperatur wird es dagegen durch Ammoniak aus seinen Lösungen gefällt.

Die Furfurinsalze schmecken bitter; das lösliche Chlorhydrat wird durch Quecksilberchlorid weiss, durch Platinchlorid gelb gefällt; das saure oxalsaure Salz ist besonders schwer löslich in Wasser und leicht krystallisirbar. Aus der Lösung von Furfurin in Kohlensäure haltendem Wasser scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von reinem Furfurin ab.

Bromhydrat $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot HBr \cdot H_2O$, durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Bromkalium erhalten, bildet säulenförmige Krystalle, die sich in 26 Thln. Wasser lösen; bei 100⁰ geht das Krystallwasser fort⁴⁾.

Chlorhydrat $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot HCl + H_2O$ krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die sich leicht in Wasser, weniger in Salzsäure lösen. Es bildet mit den Chloriden von Quecksilber, Gold, Platin, Palladium und Iridium schwer lösliche Doppelsalze⁵⁾.

Das Platindoppelsalz durch Fällung erhalten $= (C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ist ein hellgelbes Pulver.

Chromsaures Salz, saures. Wird durch Fällen von Furfurinsalz mit saurem chromsauren Kali aus concentrirten Lösungen als orangegelbes Pulver erhalten, welches in Wasser schwer löslich ist und beim Erwärmen sich leicht zersetzt.

Essigsäures Salz ist leicht in Wasser löslich und schwierig krystallisirbar. Jodhydrat $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot HJ + H_2O$. Bildet säulenförmige Krystalle, die sich in 55 Thln. kaltem und in viel weniger heissem Wasser lösen; sie sind auch löslich in Alkohol und Aether. Bei 100⁰ giebt das Salz das Krystallwasser ab.

Oxalsaure Salze. Das neutrale Salz ist krystallisirbar, aber leicht löslich in Wasser; das saure Salz $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot C_2H_2O_4$ krystallisirt in dünnen Tafeln, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen¹⁾.

Phosphorsaure Salze. Das dreibasische Salz $(C_{15}H_{12}O_3N_2)_3 \cdot H_3PO_4$ und das zweibasische Salz $(C_{15}H_{12}O_3N_2)_2 \cdot H_3PO_4$ krystallisiren in schiefen rhombischen Säulen; das saure Salz $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot H_3PO_4$ in silberglänzenden Blättchen⁶⁾.

Pyrophosphat $(C_{15}H_{12}O_3N_2)_4 \cdot H_4P_2O_7$. Bildet eine glasige krystallinische, in Wasser und Weingeist lösliche Masse⁵⁾.

Metaphosphat wird als amorphe gummiartige Masse erhalten⁵⁾.

Salpetersaures Salz bildet wasserhelle glänzende Krystalle, die an trockener Luft verwittern, leicht in Wasser, schwer in Salpetersäure löslich sind.

Schwefelsaures Salz, neutrales. Wird durch Zersetzung von salzsaurem Furfurin mit schwefelsaurem Silber in flachen in Wasser löslichen Nadeln erhalten⁶⁾.

Saures Salz $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt aus der Lösung von Furfurin in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure in Tafeln oder Säulen, die sich leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist oder in schwefelsäurehaltendem Wasser lösen; sie verwittern an der Luft; bei 80⁰ bis 90⁰ schwärzen sie sich⁶⁾.

Unterschweifelsaures Salz krystallisirt in farblosen Nadeln⁷⁾.

Ueberchloresäures Salz $C_{15}H_{12}O_3N_2 \cdot ClO_4H + H_2O$. Bildet glasglänzende spröde Nadeln, die sich leicht in Wasser oder Alkohol lösen; sie verwittern schon bei 60⁰; bei 150⁰ geschmolzen bilden sie beim Erstarren ein sprödes Glas, stärker erhitzt explodiren sie heftig⁸⁾.

Weinsaures Salz, saures. Bildet luftbeständige farblose Säulen, welche bei 150⁰ nicht an Gewicht verlieren⁶⁾. Fg.

Furfurol. Aldehyd der Brenzschleimsäure, Furfuraldehyd. Das von Döbereiner aus Zucker, Stärkmehl, Holz u. s. w. durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure neben Ameisensäure erhaltene sogenannte „künstliche Ameisenöl“ (s. Bd. I, S. 360) wurde zuerst genauer von Stenhouse¹⁾ und von Fownes²⁾

untersucht; Letzterer nannte es „Furfurol“ (von *furfur*, Kleie und *oleum*) und ermittelte seine Zusammensetzung = $C_5H_4O_2$. Furfurol bildet sich beim Kochen von Kleie, Holz, Stärkmehl und anderen Substanzen mit wässriger Schwefelsäure oder mit Chlorzink³⁾; in reichlicher Menge auch bei Darstellung von Garancin⁴⁾ durch Erhitzen von Krapp mit Schwefelsäure, oder aus Mahagoniholz, Leinsamenkuchen⁴⁾ u. a. m., und beim Kochen von ostindischem Krapp mit schwefelsaurer Thonerde⁴⁾; ferner beim Erhitzen von Holz mit Wasser⁵⁾ auf nahe 200°, sowie bei Verkohlung von Holz bei möglichst niedriger Temperatur⁶⁾; das hierbei destillirende Oel enthält neben Holzgeist und Holzessig hauptsächlich Furfurol*). Dieses findet sich daher auch im Eisessig²⁶⁾.

Zur Darstellung von Furfurol wird zweckmässig Kleie mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Wasser destillirt; die Verhältnisse sind verschieden angegeben; Cahours⁷⁾ nimmt auf 1 Kleie 0,8 Schwefelsäure und 2 bis 5 Wasser; Schwanert⁷⁾ nimmt wie Schulze auf 1 Kleie 1 Schwefelsäure und 3 Wasser; von Anderen sind andere Verhältnisse vorgeschrieben; man destillirt bis etwa so viel Destillat erhalten, als Wasser genommen wurde; es entwickeln sich dabei reichliche Mengen schwefeliger Säure; auf den Rückstand kann nochmals Wasser gegossen und darüber destillirt werden. Stenhouse⁸⁾ schlägt vor ein Gemenge von 100 g Kleie mit 67 g Schwefelsäure und etwa 75 g Wasser in einem passenden Gefässe durch hineingeleiteten Dampf zu destillieren.

Das saure Destillat wird mit Kalkmilch oder Soda gesättigt, dann einige Male über Kochsalz oder über Chlorcalcium rectificirt, bis sich das Furfurol im Destillat in schweren Oeltropfen abscheidet. Man erhält so von 100 Kleie⁷⁾ etwa 2,5 bis 3,5 rohes Furfurol. — Das rohe Furfurol enthält verschiedene fremde veränderliche und leicht oxydirbare Substanzen, besonders das aus Kleie, weniger das aus Holz dargestellte; es färbt sich dann sehr rasch braun und selbst schwarz, und bildet beim Destillieren ein braunes Harz; nach Stenhouse⁴⁾ enthält es besonders ein von ihm Metafurfurol genanntes leicht veränderliches Oel; durch wiederholte Rectification mit Wasser kann Furfurol rein erhalten werden; vollständiger wird es gereinigt, wenn nach dem Mischen mit verdünnter Schwefelsäure allmählig etwas chromsaures Kali zugesetzt und dann destillirt wird⁴⁾.

Reines Furfurol ist ein farbloses oder nahezu farbloses Oel von eigenthümlichem gewürzhaften Geruch und Geschmack; es ist stark lichtbrechend, hat bei 13° ein specif. Gew. = 1,164; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol; es siedet bei nahe 162°, die Dampfdichtigkeit = 3,34 (48,0 : H = 1,0).

Ganz reines Furfurol färbt sich unter Wasser nur äusserst langsam; unreines färbt sich rasch, es wird bald gelb und braun, und wird endlich zu einer dickflüssigen theerartigen Masse. Chlor in Furfurol geleitet bildet schwarze harzartige Producte. Reines Furfurol wird bei Zusatz von reiner Salzsäure nicht verändert (Baeyer); nach R. Schiff wird wässriges Furfurol mit wenig Salzsäure versetzt am Licht allmählig rosenroth; nicht vollkommen gereinigtes Furfurol wird durch Einwirkung starker Salzsäure oder Schwefelsäure sogleich roth gefärbt; beim Erhitzen bilden sich braune harzartige Körper. Mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäure wird es sogleich zersetzt; beim Erwärmen mit verdünnter

Ebend. 85, S. 100. — ⁴⁾ Stenhouse, Ebend. 74, S. 278; 130, S. 327; 156, S. 198. — ⁵⁾ Williams, Chem. News 26, p. 231, 293; Müller, Ebend. p. 247; Jahresber. d. Chem. 1872, S. 770. — ⁶⁾ Völckel, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 66; Heill, Dt. chem. Ges. 1877, S. 936. — ⁷⁾ Ann. Ch. Pharm. 116, S. 258. — ⁸⁾ Ebend. 174, S. 278. — ⁹⁾ Ebend. 69, S. 85. — ¹⁰⁾ R. Schiff u. Tassnari, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1787. — ¹¹⁾ Bischoff, Ebend. 1874, S. 1081. — ¹²⁾ Ebend. 1877, S. 355. — ¹³⁾ A. a. O. S. 357. — ¹⁴⁾ Baeyer u. Tönnies, Ebend. S. 1364. — ¹⁵⁾ Stenhouse, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 199. — ¹⁶⁾ Ebend. S. 203. — ¹⁷⁾ Otto Fischer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1626. — ¹⁸⁾ Emil Fischer, Ebend. S. 1332. — ¹⁹⁾ Baeyer, Ebend. 1872, S. 26. — ²⁰⁾ Ulrichs, Chem. News 3, p. 116; Jahresber. d. Chem. 1860, S. 269. — ²¹⁾ Schmelz u. Beilstein, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 3, S. 275. — ²²⁾ Limpricht, Ebend. 165, S. 300. — ²³⁾ Baeyer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 356, 696. — ²⁴⁾ Baeyer, Ebend. S. 1358. — ²⁵⁾ Ebend. 1874, S. 808. — ²⁶⁾ V. Meyer, Ebend. 1878, S. 1870.

*) Nach vielfachen Versuchen entsteht das Furfurol weder aus dem Stärkmehl, noch aus der Cellulose oder den Eiweisssubstanzen der Kleie; nach Gudkow bildet sich das Furfurol aus einem eigenthümlichen in den Hülsen der Körner enthaltenem Bestandtheil, der beim Verfüttern der Kleie in den Excrementen sich wiederfindet, für sich in Wasser unlöslich ist, aber in Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure sich löst, beim Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure sich in eine zuckerartige Substanz umwandelt, und bei der Destillation mit Schwefelsäure Furfurol liefert (Zeitschr. Chem. 1870, S. 360).

Salpetersäure bildet sich Oxalsäure; bei Einwirkung von Silberoxyd wird Furfurol zu Brenzschleimsäure oxydirt (s. Bd. II, S. 211). Beim Erwärmen von Kalium mit Furfurol tritt eine heftige bis zur Explosion sich steigernde Reaction ein. Durch Natriumamalgam in wässriger alkalischer wie in mit Essigsäure neutralisirter Lösung bildet sich neben brenzschleimsaurem Salz Furfurolalkohol (s. d. Art.).

Furfurol wird durch Schmelzen mit Kalihydrat sowie durch Kochen mit wässriger Kalilauge zersetzt unter Bildung harzartiger Massen; bei vorsichtiger Einwirkung alkoholischer Kalilösung bildet sich brenzschleimsaures Salz²⁰⁾ und Furfurolalkohol (s. d. Art.).

Bei Einwirkung von Ammoniakgas oder wässrigem Ammoniak verwandelt sich Furfurol in Furfuramid (s. S. 300). Mit Schwefelammonium zusammengebracht bildet es Thiofurfurol, Thiofurfurol von Cahours⁹⁾ = C_5H_4OS , welches sich auch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfuramid (s. S. 300) bildet, ein gelbliches Krystallmehl, welches beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt, und ein Sublimat giebt, das aus Alkohol umkrystallisirt farblose irisirende Krystalle von Pyrofurfurol giebt, die wenig in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol und in Aether löslich sind; die Zusammensetzung ist $C_9H_8O_2$; nach Schwanert C_5H_4O oder wahrscheinlich $C_{10}H_8O_2 = (C_4H_3O)_2 \cdot C_2H_2$. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Furfurol verbindet sich wie andere Aldehyde mit saurem schwefligsauren Natron; wird die concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Furfurol geschüttelt, und dann vorsichtig mit Alkohol überschichtet, so scheidet sich beim Stehen die Verbindung $C_5H_4O_2 \cdot HNaS_2O_3$ in farblosen fettglänzenden Blättchen ab, die sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol lösen⁷⁾.

Furfurol bildet mit Chloralammoniak¹⁰⁾ eine krystallisirbare Verbindung. Carbaminsaures Aethyl¹¹⁾ löst sich in Furfurol; bei Zusatz von einem Tropfen Salzsäure findet die Verbindung oft unter starker Wärmeentwicklung statt; beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch und ist, wenn durch Abkühlung eine zu hohe Steigerung der Temperatur verhindert war, weiss. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Furfururethan = $C_{11}H_{16}O_5 = C_5H_4O(CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot NH)_2$ in weissen Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und bei 169° schmelzen; beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen sublimirt es unzersetzt; beim Erhitzen grösserer Mengen bleibt eine braune harzartige Masse zurück; beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt es sich unter Abscheidung von Furfurol¹¹⁾.

Furfurol verbindet sich mit manchen Säuren unter Abscheidung von H_2O ; Baeyer¹²⁾ nimmt an, dass die neuen Verbindungen die Gruppe C_4H_3O (entstanden aus $C_5H_4O_2$ durch Austreten von CHO) enthalten; er nennt diese Gruppe „Furfur“ und bezeichnet danach die Verbindungen.

Wird 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. essigsäurem Natron und 4 Thln. Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, so bildet sich Furfuracrylsäure¹³⁾ (s. S. 306).

Beim Erhitzen von Furfurol mit buttersäurem Natron und dem Anhydrid der normalen Buttersäure auf 180° bildet sich Furfurangelicasäure¹⁴⁾ = $C_9H_{10}O_3$; sie wird aus der Lösung in kohlen-säurem Natron durch Schwefelsäure abgeschieden, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Die Furfurangelicasäure krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 88° schmelzen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird diese Säure zu Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ reducirt, ein farbloses Oel, welches mit Silberoxyd behandelt eine krystallisirbare Säure giebt (Baeyer¹⁴⁾).

Beim Erwärmen von Furfurol mit isobuttersäurem Kali und Isobuttersäureanhydrid fängt schon bei 70° die Entwicklung von Kohlensäure an, bei steigender Temperatur wird diese Entwicklung stärker; die Masse enthält dann neben dem Salz einer krystallisirbaren Säure Furfurbutylen, ein farbloses Oel, dessen Geruch an *Carabus sycophanta* erinnert, und das bei 153° siedet.

Auf Zusatz von Anilin färbt Furfurol sich roth, die Farbe geht aber auch bei Abschluss der Luft bald in Braun über, und das Gemenge färbt Papier, Leinfaser, Seide und die Haut roth; die beim Erhitzen von Furfurol mit Anilinsalz¹⁵⁾ erhaltene rothe Masse enthält das Salz einer Base, des Furfuranilins (s. S. 301). Analog bildet sich beim Erhitzen mit Toluidinsalz Furfurtoluidin¹⁶⁾ (s. S. 301).

Naphtylamin färbt die alkoholische Lösung von Furfurol sofort roth; die Farbe ist aber wenig beständig, und sind krystallisirte Verbindungen nicht dargestellt¹⁶⁾. Chinin, Coniin und ähnliche Basen wirken wie es scheint nicht auf Furfurol ein¹⁶⁾.

Wird Furfurol mit Dimethylanilin und festem Chlorzink erhitzt, so bildet sich eine nach Zusatz von Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether auszieh-

bare krystallisirbare farblose Verbindung, wahrscheinlich $C_{21}H_{24}ON_2 = C_5H_4O \cdot (C_8H_{10}N)_2$. Dieser Körper löst sich in Aether oder Benzol, schmilzt bei 70^0 und hat basische Eigenschaften; die Salze färben sich durch Oxydation leicht roth¹⁷⁾.

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ($C_6H_5N_2$) bildet Furfurol¹⁸⁾ eine in schwach gelblichen Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2 = C_5H_4O \cdot (C_6H_5 \cdot N_2H)$; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 96^0 und giebt beim Kochen mit wässriger Salzsäure wieder Furfurol und Phenylhydrazin. Wird eine Mischung von Furfurol und Resorcin oder Pyrogallussäure mit einer Spur Salzsäure zersetzt, so färbt sie sich blau, und giebt mit Wasser eine grüne Lösung, aus welcher Salzsäure blaue Flocken fällt¹⁹⁾. Phenol zeigt ähnliches Verhalten.

A n h a n g.

Furfuralkohol.

Der Alkohol des Furfurols $= C_5H_6O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam²¹⁾ auf Furfurol, sowie bei Behandlung des letzteren mit alkoholischer Kalilauge²²⁾. Wird Furfurol mit Natriumamalgam behandelt, und die rothbraune Flüssigkeit mit Schwefelsäure gesättigt, so scheidet sich ein rothbraunes Oel ab, welches in Alkohol gelöst und mit etwas Aether versetzt mit Wasser ausgeschüttelt wird; beim Verdunsten des Aethers bleibt der unreine Furfuralkohol als braunrothe Flüssigkeit zurück (Schmelz und Beilstein²¹⁾).

Wird Furfurol mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so findet heftige Einwirkung statt, und beim Erkalten krystallisirt pyroschleimsaures Kali; die dabei bleibende Flüssigkeit wird nach dem Verdampfen des Alkohols mit Aether ausgezogen; und nach dem Verdunsten des Aethers im Wasserbad, der Rückstand mit Wasser versetzt destillirt zur Verflüchtigung des unveränderten Furfurols; der auf dem Wasserbad möglichst entwässerte unreine Furfuralkohol wird dann im Oelbade bei 120^0 bis 140^0 destillirt; ein Theil Furfuralkohol geht unzersetzt als farblose ölige Flüssigkeit über, die sich in etwa 20 Thln. Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löst; an der Luft färbt der Alkohol sich bald und wird zuletzt zu einer dunklen schmierigen Masse. Verdünnte Säuren wirken heftig auf Furfuralkohol ein unter Bildung rother harzartiger Substanzen. Bei Einwirkung von trockenem Kalihydrat auf Furfuralkohol findet heftige Einwirkung statt; es bildet sich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und reichlich Bernsteinsäure (Limpricht²²⁾).

Furfuralkohol wird bei der Destillation grösstentheils zersetzt; es bilden sich zum Theil durch Polymerisirung unter Abscheidung von Wasser verschiedene ölarartige Producte; so erhielt Limpricht den Körper $C_{15}H_{16}O_5 = (3C_5H_6O_2 - H_2O)$. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom bei 180^0 bis 200^0 oder bei Destillation im Vacuum bei 150^0 wird ein Oel $C_{15}H_{22}O_8 = (3C_5H_6O_2) \cdot 2H_2O$ erhalten²²⁾.

Furfuracrylsäure

nennt Baeyer¹³⁾ die bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Salz auf Furfurol entstehende der Salicylsäure isomere Säure $C_7H_6O_3 = C_3H_3O_2 \cdot C_4H_3O$ oder $C_2H_3(C_5H_3O)O_2$, deren Bildung der Bildung von Zimmtsäure aus Benzoylwasserstoff entspricht. Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. essigsaurem Natron und 4 Thln. Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt; die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse wird mit wässrigem kohlen-sauren Natron gelöst und mit Säure gefällt, die abgeschiedene Furfuracrylsäure durch Auflösen in heissem Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

Die reine Furfuracrylsäure bildet farblose spröde Nadeln von zimmtartigem Geruch; sie löst sich in ungefähr 300 Thln. kaltem, in viel weniger heissem Wasser; sie schmilzt bei 135^0 und verflüchtigt sich schon mit Wasserdämpfen unzersetzt. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit grüner ziemlich beständiger Farbe. Aehnlich verhält sie sich gegen Schwefelsäure. In wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt bildet sich

Furfurpropionsäure¹³⁾ $C_7H_8O_3 = C_4H_3O \cdot C_3H_5O_2$. Durch Ausziehen mit Aether und Verdampfen wird sie in farblosen Krystallen erhalten, die der Furfuracrylsäure ähnlich aber stärker riechen, sich in Wasser lösen und bei 50^0 schmelzen. Die Säure wird durch Salzsäure gelb gefärbt, und giebt beim Erwärmen damit eine gelbrothe Lösung, welche eine nicht flüchtige Säure enthält.

Wird Furfurpropionsäure (14 Thle.) in Wasser (1000 Thln.) gelöst mit Brom (16 Thln.) versetzt, so bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche einen schwierig krystallisirenden leicht zersetzbaren Körper, wahrscheinlich $C_7H_8O_4$ enthält. Die gelbliche Lösung giebt, nachdem sie durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger

Säure entfärbt ist, bei der Oxydation durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd (aus 110 g salpetersaurem Silber dargestellt) bei einer 65° bis 70° nicht übersteigenden Temperatur Furonsäure²³⁾ $C_7H_8O_5$, welche durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure, Ausziehen mit Aether, Verdampfen und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen zarten Nadeln erhalten wird, die sich in kaltem Wasser und in Aether schwer lösen und bei 180° schmelzen; concentrirte Salzsäure löst Furonsäure ohne sie auch beim Erwärmen zu färben; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit röthlichgelber Farbe, die beim Erwärmen braun wird.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von furonsaurem Silber = $C_7H_6O_5 \cdot Ag_2$.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung der Furonsäure, oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in geschlossenem Rohre auf 160° bildet sich

Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$, welche beim Verdampfen der ätherischen Lösung als farblose krystallinische Masse zurückbleibt; sie ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 112°. Das durch Fällung des Ammoniaksalzes erhaltene Silbersalz $C_7H_8O_5 \cdot Ag_2$ ist in kochendem Wasser nicht unbedeutend löslich²³⁾.

Wird Furonsäure mit starker Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor mehrere Stunden auf 200° erhitzt²⁴⁾, so bildet sich neben einer öligen Fettsäure, vielleicht Capronsäure, eine krystallisirende bei 100° schmelzende Säure $C_7H_{12}O_4$, welche alle Eigenschaften der von Schorlemmer und Dale²⁵⁾ aus Suberon dargestellten Pinelinsäure hat, und daher als mit ihr identisch anzunehmen ist²⁴⁾.

Beim Kochen von Furonsäure mit Barytwasser bildet sich ein gelber Niederschlag, der die Eigenschaften der von Limpricht (s. Bd. II, S. 213) dargestellten Verbindung von Baryt mit Fumarsäurealdehyd hat. Die von dieser Verbindung getrennte Mutterlauge enthält flüchtige Fettsäuren, welche den Geruch von Essigsäure und von Propionsäure zeigen²⁴⁾.

Fg.

Furfurpropionsäure, Furfurvaleriansäure, Furonsäure s. unter Furfurol.

Furfurtoluidin s. unter Furfuranilin (S. 301).

Fuscin nannte Unverdorben eine nach ihm im Thieröl (s. d.) enthaltene Base.

Unter diesem Namen kommt weiter auch ein Farbstoff in den Handel, der zum Färben von Braun und Grau verwendet wird, wahrscheinlich ein Nebenproduct der Fuchsinfabrikation.

Fuscin nannte Kuetzing*) eine in Algen vorkommende nicht näher untersuchte Substanz.

Fuscit ist Wernerit von Arendal in Norwegen.

Fuselöl. Bei der geistigen Gährung stärkmehl- oder zuckerhaltender Flüssigkeiten bilden sich neben Weingeist und geringen Mengen Bernsteinsäure und Glycerin (Pasteur) auch andere Substanzen, welche sich durch eigenthümlichen Geruch und vielfach durch geringere Flüchtigkeit auszeichnen, und welche beim vorsichtigen Abscheiden und Verdampfen des Alkohols meistens als öartige Flüssigkeit zurückbleiben, die als „Fuselöl“ bezeichnet wird.

Die Fuselöle von verschiedenem Rohmaterial haben verschiedene Zusammensetzung und verschiedenartige Bestandtheile, und zeigen demnach abweichende Eigenschaften; manche der Fuselöle haben einen angenehmen Geruch und Geschmack; solche Fuselöle ertheilen dem zum Genuss bestimmten Branntwein wesentlich seinen Werth, so die Weinfuselöle von Cognac und anderem Weinbranntwein; so beim Rum, Arrac; so die riechenden Bestandtheile von Himbeergeist, Zwetschenbranntwein, Heidelbeergeist u. s. w.

Andere alkoholische Flüssigkeiten enthalten Fuselöle von eigenthümlichem widrigen und unangenehmem Geruch, und diese Oele werden meistens speciell als Fuselöle bezeichnet; so die Fuselöle von Kornbranntwein, von Kartoffelbranntwein, Rübenmelassebranntwein u. a. m.

Ueber die Bedingung, welche der Bildung solcher Fuselöle günstig oder ungünstig sind, über die Bestandtheile der Rohmaterialien, aus welchen dieselben sich bilden, ob aus dem Zucker und Stärkmehl selbst, oder aus den anderen Pflanzenstoffen, ob und in welcher Weise die Hefe dabei betheiligt ist, und mehreres der Art wissen wir nichts. Es scheint, dass die Beschaffenheit der

*) Arch. Pharm. 41, S. 38.

Maische ob sauer oder nicht, dass die Art der Gährung ob sie bei niederer oder bei höherer Temperatur stattfindet, ob sie rascher oder langsamer verläuft, von Einfluss ist auf die Menge des Fuselöls. Dann scheint auch die Gegenwart mancher Bestandtheile günstig oder ungünstig zu wirken. Glassford fand in der vergohrenen Maische von gehopfter Würze kein Fuselöl, welches sich dagegen in der vergohrenen Maische ungehopfter Würze fand¹⁾.

Man weiss, dass Pflanzen mit Wasser bedeckt allmählig in Gährung übergehen, wobei sich auch riechende ölige Substanzen, die Gährungsöle oder Fermentöle (s. d. Art.) bilden; die Fuselöle sind nun zum Theil wohl auch solche Fermentöle.

Liebig machte besonders darauf aufmerksam, dass der Traubensaft, welcher eine gewisse Menge freier Säure enthält, einen bouquetreicheren Wein giebt, als solcher Traubensaft, der sehr zuckerreich ist, aber nur geringe Mengen freier Säure enthält; so ist der Rheinwein viel bouquetreicher als der französische oder spanische Wein. — Daher ist anzunehmen, dass die Säuren wohl einen Antheil an der Bildung wenigstens gewisser Fuselöle haben.

Die Fuselöle sind noch wenig genau untersucht; es sind wohl meistens Gemenge von verschiedenen Alkoholen, besonders von den der Fettsäurereihe angehörenden mit Aethern der fetten Säuren.

Weinfuselöl oder Drusenöl, Weinhefenöl wird durch Destillation der Weinhefe²⁾ mit Wasser erhalten; es ist ein flüssiges in der Kälte erstarrendes Oel von in concentrirtem Zustande nicht angenehmem, in sehr verdünntem Zustande weinartigem oder cognacartigem Geruch. Es wurde zuerst von Liebig und Pelouze²⁾ untersucht, und als wesentlicher Bestandtheil desselben ein zusammengesetzter Aether erkannt, der zuerst Oenanth-Aether $C_{18}H_{36}O_3 = C_{14}H_{26}O_2 \cdot O \cdot (C_2H_5)_2$, später önanthyligsaures Aethyl genannt, und dann als Pelargonsäure-Aether $C_9H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$ bezeichnet ward.

10000 kg Weinhefe sollen 1 kg Drusenöl geben²³⁾. Es kommt namentlich als Cognacöl in den Handel, und wird bei der Darstellung von künstlichem imitirten Cognac oder Rum verwendet. Der Name „Oenanth-Aether“, „Weinblume-Aether“ ist eigentlich nicht passend, da dieser Aether, wie Liebig schon anführt, nicht das eigenthümliche Bouquet eines Weines bedingt, sondern den allgemeinen Weingeruch giebt.

Das Fuselöl des Weintresterbranntweins soll auch Propylalkohol und Amylalkohol³⁾ enthalten, nach Faget⁴⁾ auch Hexylalkohol.

Getreidefuselöl enthält nach Mulder⁵⁾ neben Oenanthäther ein eigenthümliches Oel, Kornöl (nach Mulder $C_{24}H_{34}O$), und nach Kolbe⁶⁾ auch Palmitinsäure. Rowney⁷⁾ fand in dem Fuselöl der schottischen Brennereien Amylalkohol, Capryl- und Caprinsäure zum Theil als Amylätther.

Bei der Fabrikation von Whisky in Schottland erhält man besonders aus der Würze von ungemalztem Getreide reichlich Fuselöl von starkem nicht ganz unangenehmem Geruch; es enthält nach Glassford⁸⁾ ein neutrales Oel und eine freie Fettsäure; durch Verseifen des neutralen Oels werden Alkohol und zwei fette Säuren erhalten, die eine ist im freien Zustande flüssig, die andere kristallisirbar, ihre Zusammensetzung entspricht der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, deren Schmelzpunkt und Eigenschaften sie auch zeigt.

Nach neueren Untersuchungen enthält Kornfuselöl Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, dann die Aether dieser Alkohole und freie Fettsäuren.

Bei Fuselöl aus Reis und Mais fand Wetherill⁹⁾ Amylalkohol, Caprylsäure, Pelargonsäure und Caprinsäure, zum Theil als Aether.

Das Kartoffelfuselöl besteht der Hauptmasse wohl aus Amylalkohol; es enthält in geringerer Menge auch die anderen Alkohole¹⁰⁾ besonders Propylalko-

Fuselöl: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 54, S. 104. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 19, S. 241. —

³⁾ Chancel, Compt. rend. 37, p. 410. — ⁴⁾ Compt. rend. 37, p. 730. — ⁵⁾ Jahresber. d. Chem. 1858, S. 302. — ⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 41, S. 53. — ⁷⁾ J. pr. Chem. 54, S. 211; 56, S. 246. —

⁸⁾ Ann. Ch. Pharm. 54, S. 104. — ⁹⁾ Chem. Gaz. 1853, p. 281. — ¹⁰⁾ Freund, J. pr. Chem. [2] 12, S. 25. — ¹¹⁾ Johnson, J. pr. Chem. 67, S. 262. — ¹²⁾ Dingl. pol. J. 130, S. 77. — ¹³⁾ J. pr. Chem. 56, S. 103. — ¹⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 93, S. 107. —

¹⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 105, S. 64. — ¹⁶⁾ Jahresber. d. Chem. 1858, S. 302. — ¹⁷⁾ Dt. chem. Ges. 1875, S. 72. — ¹⁸⁾ Dingl. pol. J. 155, S. 159. — ¹⁹⁾ Breton, Dingl. pol. J. 150, S. 424. — ²⁰⁾ Chem. Centralbl. 1858, S. 591. — ²¹⁾ Dingl. pol. J. 157, S. 240. —

²²⁾ Es soll zweckmässig sein, der Weinhefe etwas Schwefelsäure, etwa 0,5 Proc. zuzusetzen. — ²³⁾ Nach Rautert geben 2500 kg Weinhefe etwa 1 kg Weinöl im Werthe von nahe

800 M. (Dingl. pol. J. 143, S. 71).

hol, Butylalkohol und Isobutylalkohol, aber auch Caprinsäure und andere fette Säuren¹¹⁾.

Beim Vergähren von Runkelrübenmelasse bildet sich ein Fuselöl von unangenehm Geruch, welches wie es scheint sehr verschiedene Zusammensetzung zeigt. Fehling¹²⁾ fand darin hauptsächlich Capryl- und Caprinsäure, und geringe Mengen eines neutralen Fettes, welches beim Verseifen reine Caprinsäure und wie es scheint Glycerin giebt.

Müller¹³⁾ fand im Fuselöl von Rübenmelasse freie Capronsäure, Caprylsäure und geringe Mengen Pelargonsäure neben einem neutralen Oele, welches bei ungefähr 270° siedet und beim Verseifen Alkohol und krystallisirbare Fettsäure $C_{25}H_{30}O_2$ giebt, die einen angenehmen Geruch hat und bei etwa 270° schmilzt.

Nach A. Wurtz¹⁴⁾ enthält dieses Fuselöl auch Butylalkohol.

Perrot¹⁵⁾ erhielt bei Rectification des Fuselöls zwischen 140° und 300° grösstentheils zusammengesetzte Aether (Verbindungen von Valeriansäure, Capronsäure, hauptsächlich von Caprylsäure und Pelargonsäure mit Amyl- und Butylalkohol) und ein bei etwa 200° siedendes neutrales angenehm riechendes Oel $C_6H_{10}O$, welches seinem Verhalten gegen Phosphorperchlorid nach nicht als ein Alkohol zu betrachten ist.

Im Rumfuselöl fand Mulder¹⁶⁾ neben einem nicht verseifbaren wachsartigen Körper Palmitinsäure, Pelargonsäure und etwas Pelargonäther.

Zur Erkennung von Fuselöl im Weingeist lässt man etwas von dem zu prüfenden Alkohol auf einer grösseren Oberfläche, z. B. auf der Handfläche, besser auf Papier, oder in einem Becherglase, in einer Schale u. s. w. langsam verdunsten, wobei dann zuerst der reine Alkohol verdunstet, das zurückbleibende Phlegma lässt nun leichter den Geruch des Fuselöls erkennen. Otto empfiehlt in einer Röhre 5 cm des zu prüfenden Spiritus mit 5 cm fuselfreiem Aether und 10 cm Wasser durch Umschütteln zu mengen; beim Stehen bilden sich dann zwei Schichten; die leichtere Schicht, welche alles Fuselöl in Aether gelöst enthält, bringt man in eine flache Schale, und lässt sie hier verdunsten, was durch Fächeln mit einem Stück Papier beschleunigt wird; die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit ist geruchlos, wenn der Spiritus frei von Fuselöl war; sonst zeigt sich der Geruch des Fuselöls. Bettelli¹⁷⁾ schüttelt 5 cm Alkohol mit 6 bis 7 Vol. Wasser und 15 bis 20 Tropfen Chloroform; das letztere nimmt alles Fuselöl auf und hinterlässt dasselbe beim Verdunsten an der Luft.

Stein¹⁸⁾ bringt den Spiritus mit porösem trocknen Chlorcalcium in einem lose bedeckten Glase in Berührung; der reine Alkohol wird allmählig absorbirt, und es zeigt sich dann der Geruch des Fuselöls.

Für viele Zwecke ist fuselhaltender Kartoffel- oder Melassespiritus nicht brauchbar, sondern nur fuselfreier Sprit anwendbar, so zur Fabrikation von Speiseeissig, von Liqueuren, von wohlriechenden Wässern etc. Das Entfuseln des Spiritus ist daher für viele Gewerbe von grosser Wichtigkeit.

Um Spiritus von Fuselöl zu befreien, ihn zu entfuseln, hat man sehr verschiedenartige Mittel vorgeschlagen: Rectification für sich; Zusatz von oxydirend wirkenden Mitteln wie Braunstein und Schwefelsäure, mangansaures Kali, Salpetersäure, Chlorkalk; die Säuren bindende und die Aether zersetzende Mittel wie Basen, Kalk oder kaustische Soda; dann starke Säuren besonders Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w.; absorbirend wirkende Mittel wie Kohle, Oel, Seife, Milch u. s. w. Am häufigsten wird wohl die Rectification in passenden eigenthümlich construirten Apparaten angewendet, in welchen die weniger flüchtigen Destillationsproducte, welche das Fuselöl enthalten, und das flüchtigere Destillat, der reine Spiritus, getrennt condensirt und aufgefangen werden; das hierbei erhaltene stärkere Destillat von 92 und mehr procentigem Alkohol ist so gut wie fuselfrei.

Bei den oxydirend wirkenden Mitteln beschränkt sich die oxydirende Wirkung nicht auf das Fuselöl; es wird auch ein Theil des Alkohols oxydirt, es bildet sich Aldehyd und andere Producte, welche zum Theil den Geruch des Fuselöls verdecken.

Frisch ausgeglühte luftfreie Kohle absorbirt vorzugsweise das Fuselöl; am stärksten entfuselnd wirkt die leichte Holzkohle von Lindenholz, Pappelholz, Fichtenholz u. s. w., viel weniger wirksam ist die Kohle von hartem Holz, noch weniger die Knochenkohle. — Holzkohle absorbirt das Fuselöl in grösserer Menge bei gewöhnlicher als bei höherer Temperatur, vollständiger aus schwächerem als aus starkem Spiritus. Wenn Spiritus, der durch Schütteln mit Holzkohle entfuselt war, mit der Holzkohle zum Sieden erhitzt wird, so entweicht mit den Spiritusdämpfen auch etwas Fuselöl. Man wendet daher zum Entfuseln von Spiritus Kohlenfilter an, durch welche der Spiritus filtrirt, und danach für sich destillirt wird. Oder man lässt die Spiritusdämpfe aus dem Destillirapparat durch mit zerkleinerter Holzkohle gefüllte Cylinder streichen.

Aus der gebrauchten Holzkohle wird zuerst durch Erhitzen der Spiritus entfernt, worauf die Kohle durch Ausglühen wiederbelebt wird.

Fette Oele¹⁹⁾ absorbiren das Fuselöl leicht und vollständig; doch soll der Spiritus leicht den Geruch nach Oel annehmen; man schüttelt den Spiritus mit dem geruchlosen Oel, lässt absetzen, und rectificirt den Spiritus für sich. Man hat auch Vorrichtungen in Anwendung gebracht, in welchen der Spiritus durch mit Oel getränktem Wollenzeug, Bimsstein u. dgl. filtrirt wird. Durch Erhitzen mit Dampf bei höherer Temperatur lässt sich das Fuselöl von dem fetten Oel trennen, wonach letzteres wieder zur Anwendung kommt.

Statt fetten Oels nimmt Kletzsinsky²⁰⁾ zum Entfuseln Seife, am besten Natronseife, z. B. die Olein-Sodaseife der Stearinfabriken, auf 100 Liter Spiritus etwa 3 bis 4 kg Seife; bei der Destillation des Spiritus bleibt alles Fuselöl bei der Seife zurück; 100 Thle. Seife sollen bis zu 20 Thln. Fuselöl aufnehmen. Die Seife wird durch Destillation mit erhitztem Wasserdampf von Fuselöl befreit, wonach sie von Neuem zum Entfuseln dienen kann. Es soll zweckmässig sein der Seife etwas Soda zuzusetzen. Die Angaben über die entfuselnde Wirkung der Seife sind widersprechend.

Van de Velde²¹⁾ will das Fuselöl endlich durch Abkühlung auf 15° abscheiden. Fg.

Fusteïn, Fustin s. Fisetholz.

Fustik, Fustikholz syn. Fisetholz.

Fusyl nennt Guthrie*) das dem Xylol homologe Radical C_5H_9 , dessen Verbindung mit Schwefel, das Fusyldisulfid $(C_5H_9)_2S$, er durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Amylendisulfochlorid $C_5H_{10}S_2Cl$ erhielt, eine farblose bei 112° siedende Flüssigkeit von 0,880 specif. Gew. bei 13°.

G.

Gaareisen ist das gaare Roheisen oder Roheisen vom Gaargange (s. Bd. II, S. 1079). Gaareisen heisst auch die Eisenstange, mit welcher beim Gaarmachen des Kupfers eine Probe desselben genommen wird (s. Kupfer).

Gaarheerd, Gaarkupfer, Gaarmachen, Gaarspahn s. Kupfer, Gewinnung.

Gaarschlacken s. Eisen (Bd. II, S. 1085) und unter Kupfer, Gewinnung.

Gabanholz s. unter Rothholz.

Gabronit von Arendal und Frederiksvärn in Norwegen, eine unsichere Species, welche nach Saemann**) dem Wernerit ähnliche prismatische Krystalle bildet, nach Schumacher blaulich- bis berggrün, wenig glänzend ist und muschelig bis splittigen Bruch und specif. Gewicht = 2,947 hat.

Gadinsäure nannte Luck***) eine Fettsäure, welche sich aus einem trüben Rest von Leberthran bei 5° in grossen krystallinischen Blättchen absetzte; sie löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist oder in Aether, schmilzt bei 63° und erstarrt bei 60° deutlich krystallinisch. Ihre Zusammensetzung entspricht nahe der Formel $C_{29}H_{58}O_4$; das Kalisalz krystallisirt in glänzenden Blättchen; das Bleisalz ist in Aether löslich; das Silbersalz entspricht der Formel $C_{29}H_{56}O_4 \cdot Ag_2$.

Gadolinit. Ein in Form und Zusammensetzung unsicheres Mineral, welches als ortho- oder klinorhombisch bestimmt wurde, keine Spaltungsflächen, muschelig bis splittigen bis unebenen Bruch zeigt. Bräunlich- und grünlichschwarz, glas- bis wachsglänzend, undurchsichtig bis kantendurchscheinend, spröde, Strich grün-

*) Ann. Ch. Pharm. 113, S. 286. — **) Dana min. p. 324. — ***) Chem. Centr. 1857, S. 191.