

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

|

bei Gegenwart von etwas Silbernitrat sind sie fast ganz unlöslich. Durch Ammoniak wird es umgewandelt in Hypoxanthinsilberoxyd.

Salzsaures Hypoxanthin-Platinchlorid ($C_5H_4N_4O \cdot HCl$)₂.PtCl₄²⁾. Die concentrirte heisse Lösung von salzsaurem Hypoxanthin giebt nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten gelbe, in warmem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Bn.

Hypoxanthit, bräunlichgelber thoniger Limonit.

Hyraceum syn. *Dassipis* s. Bd. II, S. 933.

Hyssopin. Eine nach Herberger¹⁾ aus dem Kraut von *Hyssopus officinalis* L. dargestellte krystallisirbare Substanz, nach ihm eine Pflanzenbase; später konnten weder Trommsdorff²⁾ noch Herberger selbst diese Base wieder darstellen.

Hyssopöl^{*)}, Ysopöl. Das durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel des frischen Krautes von *Hyssopus officinalis* L., grünlichgelb, von 0,88 bis 0,98 spec. Gew.; es riecht eigenthümlich, schmeckt meistens brennend campherähnlich; es ist ein Gemenge verschiedener Oele, die zwischen 142° und 168° destilliren; auf schmelzendes Kalihydrat getropft bildet sich ein Harz und ein flüchtiges Oel, das auch durch wiederholte Behandlung nicht sauerstofffrei erhalten werden konnte^{**)}.

Fg.

Hystatit ist Ilmenit von Arendal in Norwegen.

I.

Iberit von Montalvan in der Provinz Toledo in Spanien, grosse scheinbar hexagonale prismatische Krystalle bildend, welche basische und prismatische Spaltungsflächen zeigen. Graulichgrün bis grünlichgrau, perlmutterartig bis glasglänzend, undurchsichtig, Strich grünlichweiss, H. = 2,5, spec. Gew. = 2,89. Vor dem Löthrohre schwierig zu dunklem Glase schmelzbar, mit Borax Eisenreaction und mit Phosphorsalz Kieselskelett ergebend. Norlin¹⁾ fand 40,9 Kieselsäure, 30,74 Thonerde, 15,47 Eisenoxydul, 4,57 Kali, 0,04 Natron, 1,33 Manganoxydul, 0,4 Kalkerde, 0,81 Magnesia, 5,57 Wasser. Wird für eine Pseudomorphose nach Dichroit gehalten.

Kt.

Icacin. Der krystallisirbare Bestandtheil des Conimeharzes (s. Bd. II, S. 790), nach Stenhouse u. Groves = $C_{46}H_{76}O$, ist nach Flückiger vielleicht $C_{45}H_{74}O$; nach O. Hesse²⁾ $C_{47}H_{78}O$, während das verwandte Amyrin (s. Bd. III, S. 9) nach Letzterem = $C_{47}H_{78}O_2$.

Ichthidin, Ichthin, Ichthulin. Ein den Eiweisskörpern nahe stehender Bestandtheil der Fischeier (s. Bd. II, S. 1042).

Ichthyocholin (aus $\dot{\iota}\chi\theta\omicron\varsigma$ Fisch und $\chi\omicron\lambda\eta$ Galle) nennt Berzelius³⁾ einen von L. Gmelin in der Galle mehrerer Fische besonders Cyprinus-Arten gefundenen krystallinischen Bestandtheil, der nicht näher untersucht ist.

Ichthyocolla syn. Hausenblase (s. S. 629).

Ichthyophthalm, Ichthyophthalmit syn. Apophyllit s. Bd. I, S. 712.

Hyssopin: ¹⁾ Rep. Pharm. 33, S. 1. — ²⁾ Trommsd. N. J. 24, 2. S. 19.

^{*)} Zeller, Aether. Oele. Stuttgart 1855. Heft 2, S. 92; Heft 3, S. 126.

^{**)} Stenhouse, J. pr. Chem. 27, S. 255.

¹⁾ Ofvers. of K. Vet. Akad. Förhandl. Stockholm I, p. 220. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 192, S. 181. — ³⁾ J. pr. Chem. 27, S. 162.

Ichthyosauruswirbel. Schwarzenbach *) fand darin 83,2 kohlen sauren Kalk, 10,2 Kalkphosphat, 3,7 Eisenoxyd, 2,6 Kieselsäure und 0,7 in Salzsäure unlösliche organische Substanz.

Icicaharz. Ein von einer Icaica-Art aus Cayenne stammendes Harz, gelbweiss, zerreiblich, von angenehmem Geruch; es ist von Scribe¹⁾ untersucht, und löst sich nach ihm in 53 Thln. kaltem, 15 Thln. kochendem Alkohol, oder in 3 $\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Terpentinöl. Es ist ein Gemenge von mehreren neutralen Harzen, von denen drei von einander getrennt werden konnten. Das aus der heissen alkoholischen Lösung zuerst krystallisirende Harz nennt Scribe Brean; es ist nach ihm $C_{80}H_{134}O_3$, und bildet weisse geschmacklose Krystallnadeln, die bei 157° schmelzen und dann ein gelbes amorphes Harz bilden, das bei höherer Temperatur zersetzt wird.

Aus der Mutterlauge von Brean krystallisirt beim Verdampfen das Icican, dessen Zusammensetzung $C_{160}H_{274}O_9$ sein soll; es ist etwas leichter löslich in Alkohol als Brean, braucht aber doch auch 50 Thle. desselben zur Lösung; es schmilzt bei 157° und verhält sich überhaupt wie Brean.

Aus der Mutterlauge der krystallisirbaren Harze wird beim Abdampfen ein leicht lösliches und leicht schmelzbares in Alkalien unlösliches Harz das Colophan $C_{20}H_{30}O_2$ erhalten.

Es fragt sich ob das von Scribe untersuchte Icicaharz das gleiche ist wie das Conimaharz, welches Stenhouse und Groves²⁾ untersuchten (s. Bd. II, S. 790); Scribe fand in den krystallisirbaren bei 157° schmelzenden Harzen, im Brean (83,9 Kohlenstoff auf 11,9 Wasserstoff), und im Icican (82,0 Kohlenstoff auf 11,7 Wasserstoff); Stenhouse und Groves fanden in dem bei 175° schmelzenden Icacin 85,6 Kohlenstoff auf 11,8 Wasserstoff; Letztere fanden dass der Schmelzpunkt des Harzes durch fremde Körper leicht erniedrigt wird. Es sind daher möglicherweise die beiden krystallisirbaren Harze von Scribe identisch mit dem Icacin von Stenhouse und Groves, welcher Name wohl richtiger als Icican wäre.

Fg.

Idiotypie nannte Wackenroder¹⁾ die unter gewissen Bedingungen eintretende Gleichförmigkeit in der Gestaltung mancher amorpher organischer Körper.

Idokras syn. Vesuvian.

Idrialen s. Idrialin.

Idrialin. Der Hauptbestandtheil des Idrialits, von Hacquet zuerst beobachtet, dann von Dumas¹⁾, von Schrötter, von Laurent²⁾, von Boedecker³⁾ und zuletzt von Goldschmiedt⁴⁾ untersucht; Dumas und Laurent hielten das Idrialin für einen Kohlenwasserstoff (daher als Idrialen von manchen Chemikern bezeichnet); Boedecker³⁾ fand, dass Idrialin nicht ein Kohlenwasserstoff sei, sondern Sauerstoff enthalte; er gab ihm die Formel $C_{42}H_{28}O$; nach Goldschmiedt⁴⁾ ist es $C_{40}H_{28}O$.

Idrialin wird durch Auskochen von Idrialit mit Terpentinöl, mit Amylalkohol oder mit Xylol⁴⁾ erhalten; es krystallisirt aus der heiss filtrirten Flüssigkeit. Oder man sublimirt oder destillirt das Mineral in einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas, und krystallisirt das Product aus einer Lösung in siedendem Xylol. Wenn nöthig wird Idrialin aus einer Mischung von Terpentinöl und starkem Alkohol mit Thierkohle digerirt und daraus umkrystallisirt.

Idrialin bildet farblose perlmutterglänzende lockere Massen, aus mikroskopischen Tafeln bestehend; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether oder Essigsäure; leichter löst es sich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl oder Amylalkohol, in grösserer Menge noch in siedendem Xylol, Phenol und in fetten Oelen. Es schmilzt bei 250° bis 300°, wird dabei aber grösstentheils zersetzt; nach Goldschmiedt⁴⁾ lässt sich reines Idrialin in einem Strome von Wasserstoff ohne erheblichen Verlust destilliren, wobei nur eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes bleibt. Der Siedepunkt liegt höher als 440°. Wird Brom zu einer kochenden Lösung von Idrialin in Essigsäure gesetzt, so bildet sich ein Hexabromid $C_{40}H_{22}Br_6O$. Bei Einwirkung von Brom auf Idrialin unter Wasser bildet sich $C_{40}H_{19}Br_9O$. Wird dieses Bromid in kochender Lösung von

*) Chem. Centr. 1862, S. 768.

Icicaharz: 1) Ann. ch. phys. [3] 13, p. 166. — 2) Ann. Ch. Pharm. 180, S. 253.

Idiotypie: 1) J. pr. Chem. 24, S. 18.

Idrialin: 1) Ann. ch. phys. [2] 50, p. 193. — 2) Ebend. 59, p. 385; 66, p. 143. —

3) Ann. Ch. Pharm. 52, S. 100. — 4) Dt. chem. Ges. 1878, S. 1578.

Eisessig mit Chromsäure behandelt, so bildet sich neben einem in Alkohol leicht löslichen Harz ein rother chinonartiger Körper $C_{40}H_{30}O_5$ ($C_{40}H_{30}O_4$?), welcher bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrom destillirt bei 280° ein farbloses Oel giebt, das krystallinisch erstarrt, und nahe die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt von Stearinsäure hat. Der rothe Körper löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe, und giebt bei der Destillation mit Zinkstaub wieder Idrialin.

Chlor zersetzt Idrialin und bildet eine in Schwefelsäurehydrat mit Purpurfarbe lösliche Verbindung. Beim Erhitzen von Idrialin mit Salpetersäure bildet sich ein rother Körper, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol kaum etwas löslich, nach Laurent vielleicht eine Hexanitroverbindung $C_{40}H_{22}(NO_2)_6O$.

Schwefelsäurehydrat löst Idrialin mit blauer Farbe, die Lösung enthält eine Idrialinschwefelsäure, deren Kalisalz silberglänzende Krystalle bildet, deren Blei- und Barytsalz in Wasser löslich ist. *Fg.*

Idrialinzinnober ist mit Idrialit gemengter Zinnober.

Idrialit von Idria im Friaul, gewöhnlich in dünnen Schichten in den Schiefen, welche das Liegende und Hängende der reichen Zinnober-Lagerstätten bilden. Derb, theils unvollkommen schieferig, theils körnig abgesondert und im Gemenge mit Zinnober; graulich- bis bräunlichschwarz, auch röthlichbraun, wachsglänzend, undurchsichtig, hat schwarzbraunen bis röthlichen glänzenden Strich, H. = 1,0 bis 1,5 und spec. Gew. = 1,4 bis 1,6, ist milde und etwas seifenartig anzufühlen. Es ist ein Gemenge, sein Hauptbestandtheil Idrialin. *Kt.*

Idryl von Boedecker¹⁾ aus den Stupp genannten Rückständen von der Quecksilberdestillation in Idria dargestellt, nach ihm $C_{21}H_{14}$. Nach Goldschmiedt²⁾ ist das rohe Idryl ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, Chrysen, Anthracen, Pyren und einem neuen Kohlenwasserstoff Idryl $C_{15}H_{10}$, letzterer wohl identisch mit dem Fluoranthen des Steinkohlentheers von Fittig und Gebhard (s. Bd. III, S. 271). *Fg.*

Igasurin nennt Desnoix¹⁾ eine dritte Base, welche nach seiner Angabe neben Strychnin und Brucin in den Krähenaugen enthalten ist, und nach dem Ausfällen der ersten beiden Basen durch Kalk in der Siedhitze in der Mutterlauge zurückbleibt; durch Digeriren der salzsauren Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Ammoniak, Wiederholung dieser Behandlung und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol wird die Base rein erhalten. Igasurin bildet weisse seideglänzende Prismen, welche 10 Proc. Krystallwasser enthalten; es unterscheidet sich von Brucin dadurch, dass es sich schon in 200 Thln. siedendem Wasser löst, aus dieser Lösung beim Erkalten rasch krystallisirt, und dass die mit Weinsäure versetzte Lösung durch Kalibicarbonat gefällt wird.

Nach Schützenberger²⁾ ist das Igasurin von Desnoix ein Gemenge von neun verschiedenen Basen, die sich durch ihre Zusammensetzung ($C_{22}H_{26}N_2O_4$; $C_{21}H_{30}N_2O_4$; $C_{21}H_{28}N_2O_6$; $C_{21}H_{26}N_2O_6$; $C_{20}H_{26}N_2O_7$; $C_{18}H_{24}N_2O_7$; $C_{17}H_{32}N_2O_8$), durch Gehalt an Krystallwasser und Löslichkeit unterscheiden. Genauere Untersuchung des Igasurins fehlt.

Igasurin soll nach Versuchen von Desnoix u. Soubeiran an Thieren ähnlich wirken wie Strychnin, und seiner Giftigkeit nach zwischen Strychnin und Brucin stehen. Jörgensen³⁾ erhielt durch Behandlung des Igasurins von Menier in Paris mit Kaliumperjodid braune violette Krystalle, welche die Form, die optischen Eigenschaften und den Jodgehalt des Brucintrijodids zeigten. *Fg.*

Igasursäure nannten Pelletier und Caventou¹⁾ eine Säure, welche nach ihnen in den Ignatiusbohnen, den Krähenaugen, dem *Lignum colubrinum* und wahrscheinlich auch im Upas enthalten ist. Zur Darstellung dieser Säure werden die Ignatiusbohnen mit Aether ausgezogen, dann mit Alkohol ausgekocht, diese Lösung wird eingedampft mit Wasser und Magnesia versetzt; der Niederschlag von igasursaurer Magnesia und Strychnin wird mit heissem Alkohol ausgezogen, und der Rückstand mit Wasser gekocht, welcher igasursaurer Magnesia löst; die Lösung wird mit Bleisalz gefällt, und dieses durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Säure wird so als brauner Syrup erhalten, aus dem sich allmählig Krystalle absetzen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ob die Igasursäure eine

Idryl: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 52, S. 100. — ²⁾ Dt. chem. Ges. 1877, S. 2028.

Igasurin: ¹⁾ J. pharm. [3] 25, p. 202; Pharm. Centrbl. 1854, S. 654. — ²⁾ Compt. rend. 46, p. 1234; J. pr. Chem. 74, S. 510. — ³⁾ J. pr. Chem. [2] 3, S. 175.

Igasursäure: ¹⁾ Ann. ch. phys. (1819) 10, p. 167; 26, p. 54. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 8, S. 48. — ³⁾ Arch. Pharm. [2] 55, S. 295. — ⁴⁾ Arch. Pharm. [3] 2, S. 137.

eigenthümliche ist, lässt sich nicht bestimmen, da sie nicht einmal rein dargestellt ist. Nach L. Gmelin ist diese Säure vielleicht Aepfelsäure.

Corriol²⁾ erhielt aus der Brechnuss eine krystallisirbare Säure, die über 100⁰ sublimirt und krystallisirbare Salze giebt; sie ist danach der Milchsäure ähnlich. Nach Marsson³⁾ ist die Säure keine Milchsäure, da die Salze von Ammoniak, Kalk und Zinkoxyd nicht krystallisiren und essigsäures Blei die Lösung der Salze fällt.

Nach Höhn⁴⁾ verhält sich die Säure wie eine eisengrünende Gerbsäure; Bleizucker giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag, ammoniakalische Silberlösung wird rasch reducirt.

Danach enthalten die Samen der Strychnos-Arten wohl verschiedene Säuren, deren nähere Untersuchung fehlt. *Fg.*

Iglesiasit ist zinkhaltiger Cerussit.

Iglit, Igloit ist Aragonit.

Ignosewurzel s. Dioscorea (Bd. II, S. 986).

Ignatiusböhen s. unter Strychnos.

Ihlëit. Ein Zersetzungsproduct des in Graphit eingesprengten Pyrit von Mugrau in Böhmen, orange-gelbe Efflorescenzen und traubige, im Innern lamellare oder faserige Gestalten bildend, mit spec. Gew. = 1,812. Nach A. Schrauf^{*)} $1 \text{ Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{ SO}_3, 12 \text{ H}_2\text{O}$. Giebt in trockner Luft Wasser ab und verblasst, ist in kaltem Wasser löslich und aus der Lösung scheidet sich bei geringer Erwärmung Eisensulfat. *Kt.*

Ildefonsit ist Tantalit von S. Ildefonso in Spanien mit spec. Gew. = 7,416 und H. = 6 bis 7, daher von Breithaupt als Harttantalierz unterschieden. *Kt.*

Ilex. Die Blätter der Stechpalme, *Ilex aquifolium* L., enthalten einen Bitterstoff das Ilicin, einen gelben Farbstoff das Ilixanthin, und eine Gerbsäure die Ilexsäure.

Zur Darstellung von Ilicin wird nach Moldenhauer²⁾ die weingeistige Tinctur, aus den Blättern dargestellt, durch Eindampfen concentrirt, dann filtrirt zur Abscheidung von Harz, das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, und der so erhaltene Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem mit Wasser ausgewaschenen Schwefelblei zieht Alkohol Ilicin aus, das beim Verdampfen als eine braune Masse zurückbleibt.

Lebourdais³⁾ behandelt die Abkochung der Blätter mit reiner Thierkohle, wäscht die Kohle mit kaltem Wasser, und kocht sie dann mit Weingeist aus; beim Verdampfen des Filtrats bleibt ein bitterer farbloser Syrup.

Bennemann⁴⁾ fällt die Abkochung der Blätter mit Bleiessig, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne; durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten werden nadelförmige Krystalle erhalten, die nicht weiter untersucht sind.

Die auf verschiedene Weise erhaltenen Producte sind unreine und zum Theil verschiedene Substanzen, die nicht näher untersucht sind.

Das Ilixanthin⁵⁾, der gelbe Farbstoff der Blätter, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ nach Moldenhauer⁶⁾, findet sich reichlicher in den im August gesammelten Blättern, und wird durch Ausziehen mit Alkohol und Verdampfen der Tinctur erhalten; die nach einiger Zeit abgeschiedenen Körner werden mit Aether abgewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Ilixanthin bildet strohgelbe Nadeln; es ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol, nicht löslich in Aether. Es schmilzt bei 198⁰ und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die wässrige Lösung färbt sich bei Zusatz von Alkalien rothgelb; bei Uebersättigen mit Säuren wird sie farblos; durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung grün gefärbt. Mit Thonerdesalz gebeizte Zeuge werden durch Ilixanthin gelb gefärbt.

Ilixanthin verhält sich dem im Buchweizenstroh enthaltenen gelben Farbstoff sehr ähnlich, ist nach Schunck sogar damit identisch (s. Bd. II, S. 269).

*) N. Jahrb. f. Min. 1877, S. 252.

Ilex: 1) Ann. Ch. Pharm. 102, S. 350. — 2) Ebend. 102, S. 352. — 3) Ann. ch. phys. [3] 24, p. 62. — 4) Arch. Pharm. 93, S. 4. — 5) Ann. Ch. Pharm. 102, S. 346.

— 6) Pierre, Ann. ch. phys. [3] 59, p. 380. — 7) Jahresber. d. Chem. 1855, S. 733. — 8) Die narkotischen Genussmittel und der Mensch. Nürnberg 1855, S. 95. — 9) Jahresber. d. Chem. 1867, S. 770. — 10) Ebend. 1877, S. 954. — 11) Pharm. Centralbl. 1850, S. 702.

Ilexsäure¹⁾ findet sich hauptsächlich in dem wässerigen Auszuge der im Herbst gesammelten Blätter; man fällt die wässerige Abkochung mit Bleiessig, behandelt das Filtrat zuerst mit Schwefelwasserstoff, erwärmt es und setzt dann Bleioxydhydrat hinzu; das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Abscheidung des Bleies verdampft giebt nach einigen Tagen Blättchen von ilex-saurem Kalk, welches Salz durch Auflösen in Wasser und Fällern mit Alkohol oder durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird.

Der Ilexsaure Kalk fällt die Salze der meisten schweren Metallsalze. Das Barytsalz ist löslich, aber nicht krystallisirbar.

Nach Hugo v. Mohl werden die getrockneten Blätter von *Ilex aquifolium* im Schwarzwalde häufig als Thee verwendet (Bibra). In der Bretagne verwendet man die Blätter und jungen Triebe als Viehfutter; 5 Thle. derselben sollen 3 Thle. Heu ersetzen⁶⁾. Die Blätter im Herbst gesammelt geben, wenn bei 100° getrocknet, 4,3 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln: 14,3 Kali, 3,6 Natron, 25,5 Kalk, 14,7 Magnesia, 0,6 Thonerde, 0,6 Eisenoxyd, 0,9 Manganoxydul, 3,6 Phosphorsäure, 0,7 Schwefelsäure, 0,2 Chlor, 5,6 Kieselsäure, 28,5 Kohlensäure (Reithner⁷⁾).

Die Blätter von *Ilex paraguayensis* St. Hil. (*Psoralea glandulosa* L.) liefern den in Süd-Amerika, Brasilien, Chili u. s. w. gebräuchlichen Paraguay-Thee oder Maté-Thee, von welchem dort über 5 Mill. Pfund jährlich consumirt werden (Bibra⁸⁾).

Die Blätter enthalten in 100 Thln: 0,45 Caffein, 20,9 Gerbsäure, 2,8 Gummi, 5,9 Harz, 1,2 Stärkmehl, 9,4 Proteinkörper, 22,1 Cellulose, 8,1 Wasser; sie liefern beim Ausziehen mit Wasser 15,25 Extractivstoffe, und geben beim Verbrennen 3,9 Asche (Strauch⁹⁾).

Die in den Blättern von *I. paraguayensis* enthaltene Gerbsäure ist nach Rochleder u. Lenoble¹¹⁾ vielleicht identisch mit der Caffeegerbsäure; nach Arata¹⁰⁾ ist die Matégerbsäure der Caffeegerbsäure sehr ähnlich, aber doch nicht damit identisch. Das in den Blättern enthaltene Psoralein von Lenoble¹¹⁾ ist wahrscheinlich identisch mit dem von Stenhouse im Maté-Thee aufgefundenen Caffein. Nach Arata¹⁰⁾ enthalten die Blätter etwa 2 Proc. Fettsubstanzen, ein Gemenge von zwei nicht verseifbaren Wachssubstanzen, einem bei 51° schmelzenden in Alkohol und Aether löslichen, und einem bei 30° schmelzenden in Aether, nicht in Alkohol löslichen Fett; durch Ausziehen mit alkoholischer Kalilauge wird eine bei 110° schmelzende Fettsäure, die Matécerin säure erhalten.

Die Asche des Maté-Thees enthält in 100 Thln.: 26,9 Kali, 7,6 Natron, 23,5 Kalk, 14,8 Magnesia, 4,5 Manganoxyd, 1,0 Eisenoxyd, 9,5 Schwefelsäure, 4,3 Phosphorsäure, 7,8 Kieselsäure⁹⁾.

Fg.

Illipaöl^{*}), Mahwahbutter aus Pondichery, aus den Früchten einer Bassia-Art, wahrscheinlich *B. latifolia*, durch Auspressen dargestelltes Fett, welches sowohl zu Speisen wie zur Beleuchtung und auch äusserlich als Heilmittel u. s. w. angewendet wird; es ist gelblich, hat geringen Geschmack und Geruch und wird bei 26° flüssig. Es ist der Galambutter ähnlich (s. Bd. III, S. 312), doch etwas leichter schmelzend.

Fg.

Illuderit ist Zoisit.

Ilmenit, hexagonal, rhomboëdrisch, isomorph mit Hämatit, Grundgestalt *R* mit dem Endkantenwinkel nahe = 86°, gewöhnlich mit *0R*, bis tafelförmig, auch mit anderen Gestalten, meist Rhomboëdern. Die Krystalle auf- und eingewachsen, verwachsen, ausserdem derb mit körniger oder schaliger Absonderung, eingesprengt, auch lose Körner bildend (Titaneisensand zum Theil). Mehr oder weniger deutlich spaltbar parallel *R* und *0R*, Bruch muschelig bis uneben. Eisenschwarz, ins Graue oder Braune geneigt, unvollkommen metallisch glänzend, undurchsichtig, hat schwarzen bis röthlichbraunen Strich, *H.* = 5,5 bis 6,0 und spec. Gew. = 4,5 bis 5,0, bei einer magnesiareichen Varietät von Laytons Farm in New-York bis 4,29 herab. Zum Theil magnetisch. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, mit Borax und Phosphorsalz Reaction auf Eisen und Titan. In Salz- oder Salpetersäure schwierig löslich, Titansäure ausscheidend, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt dieser blaue Farbe ertheilend. Nach zahlreichen Analysen verschiedener Varietäten^{**)} $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ mit sehr wechselnden Mengen von stellvertretendem Fe_2O_3 bis an titanhaltige Varietäten des Hämatit grenzend. Untergeordnet auch geringe Mengen von MgO und MnO enthaltend, von ersterer am meisten der von Rammelsberg analysirte von Laytons Farm bis 14 Proc., welcher der Formel $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ entspricht.

Kt.

*) Virey, Ann. Ch. Pharm. 18, S. 96.

**) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. 2, S. 148.

Ilmenium nannte Hermann¹⁾ (1846) ein nach seiner Ansicht neues Metall, dessen Oxyde er aus dem Yttrilmenit (Samarskit von Rose) dargestellt zu haben glaubte. H. Rose²⁾ war der Ansicht, dass die sogenannte Ilmensäure unreine Niobsäure sei, eine Ansicht, der Hermann³⁾ (1856) selbst beitrug. Spätere Untersuchungen (von 1865 und neuere von Hermann⁴⁾) jedoch veranlasst, sich nach wiederholten Untersuchungen in zahlreichen Abhandlungen entschieden für die Eigenthümlichkeit der Ilmensäure auszusprechen, während Marignac⁵⁾ die sogenannte Ilmensäure für Niobsäure verunreinigt besonders durch Titansäure hält; Hermann⁶⁾ nimmt dagegen an, dass die von Marignac untersuchten Verbindungen der Niobsäure zum Theil ilmensaure Salze waren. Da die Frage über die Existenz des Ilmeniums durchaus noch nicht entschieden ist, so genügt es hier das Wesentliche der Arbeiten von Hermann mitzutheilen.

Ilmenium ist ein vierwerthiges Metall, zur Tantalgruppe gehörend; Atomgewicht = 104,75. Es findet sich als Oxyd in verschiedenen Tantaliten und Columbiten, namentlich in solchen, deren spezifisches Gewicht kleiner als 5,50⁷⁾ ist; es findet sich im Yttrilmenit, Aeschynit u. s. w.; der Columbit von Grönland soll nahe 40, der von Haddam in Connecticut nahe 26, der Aeschynit von Grönland 29 Proc. Ilmensäure enthalten⁸⁾.

Metallisches Ilmenium wird durch Reduction von Kalium-Ilmeniumfluorid mittelst Natrium unter einer Decke von Chlorkalium als schwarzes Pulver erhalten (welches aber noch eine geringe Menge Wasserstoff enthält); es wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, nur Fluorwasserstoffsäure löst es leicht; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Lichtentwicklung zu Unterilmensäure I_2O_5 .

Zur Darstellung von reinen Ilmenverbindungen¹⁰⁾ dient Tantalit oder Columbit; besonders der von Haddam oder Grönland.

Das Mineral wird mit 6 Thln. Kalibisulfat geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgewaschen, die rückständigen Oxyde werden mit Schwefelammonium, danach mit verdünnter Salzsäure behandelt, und nach dem Auswaschen in Flusssäure gelöst; die Lösung wird dann mit hinreichend Fluorkalium versetzt, das gefällte Tantalat abgeschieden, und das Filtrat eingedampft, worauf beim Erkalten Niobverbindungen krystallisiren; aus der stark sauren Mutterlauge krystallisirt zuletzt Kalium-Ilmenfluorid, während die Natronlauge der Schmelze nach Hermann ein neues Metall enthält, das Neptunium¹¹⁾; durch Auflösen des unreinen Kalium-Ilmenfluorids in etwa 10 Thln. Wasser und Erkalten auf -10° krystallisirt das schwer lösliche Kalium-Ilmenfluorid zuerst.

Zur Darstellung von ilmensaurem Salz aus dem Fluorid wird dieses in heissem Wasser gelöst, mit hinreichend Natronhydrat und so viel Wasser versetzt, dass beim Erhitzen sich eine klare Lösung bildet; beim Erkalten scheidet sich ein Natronsalz der Ilmensäure krystallinisch ab; war noch Niobsäure vorhanden, so lässt sich diese durch Auflösen in 25 Thln. kochendem Wasser und Zusatz von Natronlauge und Abkühlen auf etwa 25° trennen, wobei das ilmensaure Salz gelöst bleibt.

Zur Darstellung der ilmenigen Säure kann auch das Mineralpulver mit Kalibisulfat¹²⁾ geschmolzen und mit kochendem Wasser ausgewaschen werden; der Rückstand wird in viel Salzsäure gelöst, durch Zusatz von schwefelsaurem Kali wird niobige Säure abgeschieden; aus der Lösung wird durch Natronlauge und Ammoniak ilmenige Säure gefällt. Da sie noch nicht ganz rein ist, so wird der Niederschlag nochmals mit Kalibisulfat geschmolzen, worauf beim Auswaschen mit heissem Wasser das A-Sulfat (s. S. 768) zurückbleibt, aus welchem das Hydrat oder das Kalium-Ilmenfluorid dargestellt werden kann.

Fg.

Ilmenium - Artikel: 1) J. pr. Chem. 38, S. 109; 40, S. 457; 42, S. 129; 44, S. 216. — 2) Pogg. Ann. 71, S. 157; 73, S. 449. — 3) J. pr. Chem. 68, S. 65. — 4) J. pr. Chem. 95, S. 65; 99, S. 30. — 5) Zeitschr. Chem. 1866, S. 109; Jahresber. d. Chem. 1865, S. 210; J. pr. Chem. 97, S. 489; 101, S. 469. — 6) J. pr. Chem. 102, S. 399; [2] 15, S. 126. — 7) Ebend. 95, S. 69. — 8) Ebend. 103, S. 131, 135, 144, 422, [2] 2, S. 113. — 9) Ebend. [2] 4, S. 179. — 10) Ebend. 3, S. 374; [2] 15, S. 105. — 11) Ebend. 15, S. 107. — 12) Ebend. 95, S. 144. — 13) J. pr. Chem. 2, S. 109; 4, S. 82; 15, S. 132. — 14) Ebend. 99, S. 294; [2] 15, S. 149. — 15) Ebend. [2] 4, S. 183; 15, S. 134, 150. — 16) Ebend. [2] 15, S. 134; Jahresber. 1877, S. 290. — 17) J. pr. Chem. [2] 4, S. 184. — 18) Ebend. 99, S. 291; 15 [2] S. 123, 145. — 19) Ebend. 95, S. 96, 291; [2] 15, S. 123. — 20) Ebend. 95, S. 91. — 21) Ebend. [2] 15, S. 139. — 22) Ebend. [2] 4, S. 185. — 23) Ebend. 99, S. 283; 102, S. 403 [2] 4, S. 185; 15, S. 122, 142. — 24) Ebend. [2] 3, S. 393; 4, S. 184; 15, S. 137.

Ilmeniumchlorid ²¹⁾ Il_2Cl_6 bildet sich beim Glühen eines trocknen Gemenges von Ilmensäure und Kohle in einen Strome von Chlorgas. Es bildet gelbliche Krystallnadeln, die sich leicht und vollständig in starker Salzsäure lösen. *Fg.*

Ilmeniumfluoride ²²⁾ bilden sich beim Auflösen des Metalles oder der Oxydhydrate in wässriger Flusssäure; in der sauren concentrirten Lösung bilden sich Krystalle von Fluorhydraten, welche sich beim Erhitzen zerlegen unter Bildung flüchtigen Ilmenfluorids und nicht flüchtigen Oxyfluorids.

Die Ilmenfluoride ²³⁾ bilden mit den Fluoralkalimetallen krystallisirbare Doppelsalze, aber von wechselnder Zusammensetzung. Es sind folgende dargestellt: $\text{Il}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{KF} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet blätterige Krystalle; $\text{Il}_2\text{F}_7 \cdot 4\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Il}_2\text{F}_8 \cdot 3\text{KF} + 3\text{HF}$; $\text{Il}_2\text{F}_9 \cdot 4\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Il}_2\text{F}_9 \cdot 5\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{IlF}_4 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet blätterige Krystalle; $\text{Il}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ farblose perlmutterglänzende Blättchen; $\text{IlF}_6 \cdot 3\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet körnige Krystalle. *Fg.*

Ilmeniumoxyde. Hermann nimmt folgende eigenthümliche Oxyde an:

Il_2O_3 Unterilmenige Säure,	IlO_2 Ilmenige Säure,
Il_2O_5 Unterilmensäure,	IlO_3 Ilmensäure,

ausserdem nimmt er noch ein Oxyd Il_4O_7 an, vielleicht $\text{IlO}_3 \cdot (\text{IlO}_2)_2$.

1. Unterilmenige Säure (früher ilmenige Säure genannt). Ilmenesesquioxyd ¹³⁾ Il_2O_3 findet sich im Columbit; es bildet sich beim Erhitzen von Schwefelilmenium an der Luft und bei Zersetzung des entsprechenden Chlorids mit Wasser, sowie auch beim Glühen des Natronsalzes mit Kalibisulfat, Auswaschen und Glühen an der Luft. Es ist ein weisses amorphes Pulver, welches beim Glühen gelb, beim Erkalten wieder weiss wird. Sein specif. Gew. = 4,35. Mit Phosphorsalz in der inneren Flamme erhitzt bildet es ein rothbraunes Glas. Es bildet mit Basen Salze von wechselnder Zusammensetzung. Das Kalisalz $\text{Il}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat, Lösen in Wasser, wobei beigemengtes ilmensaures Kali sich abscheidet, und Fällen der Mutterlauge mit Alkohol. Das Salz ist nach dem Trocknen hart mit erdigem Bruch ¹⁴⁾.

Natronsalze sind verschiedene dargestellt. Das Salz $\text{Il}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus der heissen concentrirten Lösung pulverförmig ab, nur beim längeren Stehen bilden sich Krystalle. Bei niedriger Temperatur bilden sich Krystalle mit 13 At. H_2O .

Ausserdem sind die Salze $3\text{Il}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$ mit 12 und mit 36 At. H_2O dargestellt, und ein Salz $4\text{Il}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ mit 30 At. H_2O .

2. Ilmenige Säure, Ilmendioxyd (früher Unterilmensäure) IlO_2 findet sich im Samarskit, Aeschynit, Ferroilmenit u. a. m. Glasartige Säure von 4,20 specif. Gewicht. Es sind die Salze dargestellt: $7\text{IlO}_2 \cdot 4\text{K}_2\text{O} + 18\text{H}_2\text{O}$, welches kugelige Aggregate bildet, und ein anderes mit 22 At. H_2O , welches in Rhomboëdern krystallisirt ¹⁵⁾.

Das Natronsalz = $3\text{IlO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3. Das $\frac{4}{7}$ Oxyd = Il_4O_7 ist wohl als eine Verbindung von $\text{Il}_2\text{O}_3 \cdot (\text{IlO}_2)_2$ aufzufassen. Dieses bleibt pulverförmig zurück, wenn man 1 At. Sesquioxyd und 2 At. Dioxyd mit Kalidisulfat schmilzt, die Schmelze mit Wasser auswäscht und den Rückstand glüht. Es sind hier die Salze dargestellt: $\text{Il}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, in kleinen weissen Rhomboëdern krystallisirend, das Salz $2\text{Il}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{K}_2\text{O} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, oder Natronsalz $\text{Il}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁾.

4. Unterilmensäure (früher ilmenige Unterilmensäure) Il_2O_5 bildet sich beim Glühen von Ilmenium an trockner Luft ¹⁷⁾.

5. Ilmensäure IlO_3 bildet sich zuweilen beim Glühen von ilmeniger Säure an der Luft; sie wird durch Erhitzen des Kalium-Ilmenfluorid mit Schwefelsäure, Auswaschen der Schmelze mit Wasser und Glühen erhalten. Sie ist ein weisses Pulver von 4,31 specif. Gewicht.

Das Hydrat der Säure $\text{IlO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird aus der Lösung des Trioxyds in Salzsäure oder Flusssäure mit Ammoniak oder Schwefelsäure erhalten. Wird das Hydrat in Salzsäure gelöst und Zinn zugesetzt, so bildet sich ein blaues Oxyd, bei Zusatz von Zink ein braunes Oxyd. Beim Erhitzen von Ilmensäure in Wasserstoffgas bildet sich ein graues Oxyd Il_5O_7 . Mit Phosphorsalz in der inneren Flamme geglüht, bildet Ilmensäure ein rothbraunes Glas. Ilmensäure verbindet sich mit Basen wie mit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen ¹⁸⁾.

Kalisalz $\text{IlO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bildet monokline Prismen. Das Salz $3\text{IlO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Schmelzen von Ilmensäure mit Kalihydrat und bleibt beim Auswaschen mit Wasser als krystallinisches Pulver zurück.

Natronsalz ¹⁹⁾ $11\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ mit 17 oder 9 H_2O ist ein krystallinisches Pulver. Aus einer gesättigten Lösung scheidet sich bei -10° ein Salz $3\text{H}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen ab.

Saures Salz $3\text{H}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bildet monokline Prismen.

Ein anderes Salz = $4\text{H}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} + 30\text{H}_2\text{O}$.

Basisches Salz $11\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} + 26$ oder $36\text{H}_2\text{O}$.

Mit Schwefelsäure bildet Ilmensäure verschiedene Verbindungen, welche durch Waschen zum Theil zerlegt werden ²⁰⁾.

A-Sulfat: $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn Kalibisulfat mit Ilmensäure zum Schmelzen erhitzt und mit heissem Wasser ausgewaschen wird; es bildet nach dem Trocknen weisse kreideähnliche Stücke.

B-Sulfat: $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wenn eine Lösung von Ilmensäure in Salzsäure mit schwefelsaurem Kali versetzt wird, so scheidet sich dieses Sulfat ab, welches nach dem Abpressen zwischen Papier getrocknet feste weisse Stücke bildet. Beim Auswaschen mit Wasser bleibt A-Sulfat zurück.

C-Sulfat: $5\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Wird ilmensaures Natron mit saurem schwefelsauren Ammoniak geschmolzen und die Schmelze in kaltem Wasser gelöst, so bildet sich eine klare Lösung, welche beim Erwärmen einen gallertartigen Niederschlag giebt, der zwischen Papier gepresst und getrocknet eine graue hornartige Masse bildet.

Fg.

Imeniumsulfid ²⁴⁾ I_2S_8 wird durch Glühen von ilmeniger Säure in einem Strome von Schwefelkohlenstoffdampf erhalten. Es bildet ein graphitähnliches Pulver, es löst sich nicht in Schwefelalkalimetall; an der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefeliger Säure und ilmeniger Säure.

Fg.

Imenorutil, ein eigenthümlicher Rutil aus dem Ilmengebirge, nach N. v. Kokscharow ¹⁾ mit Phenakit, Topas und grünem Orthoklas in Miascit eingewachsen, vorherrschend pyramidale Krystalle eigenthümlicher Ausbildung, mit fast ganz fehlenden Prismflächen, nur $P\infty \cdot P$ herrschend und nach einer Endkante von P ausgedehnt, daher mit klinorhombischem Habitus; Zwillinge nach $P\infty$. Eisenschwarz, an den Kanten roth durchscheinend, hat H. über 6 und spec. Gew. = 4,92 bis 5,13. Enthält nach R. Hermann 66,9 Titansäure, 19,64 Tantal- und Ilmensäure, 0,89 Zinnsäure, 10,18 Eisenoxyd und Eisenoxydul, 0,77 Manganoxydul, 1,37 Kieselsäure und 0,30 Wasser.

Kt.

Ilsemannit von Bleiberg in Kärnthen, abgesetzt zwischen Barytkrystallen, erdig bis kryptokrystallisch, blaulichschwarz bis schwarz, an der Luft blauer werdend, in Wasser löslich, molybdänsaures Molybdänoxyd absetzend. Nach H. Höfer ²⁾ $4\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$. Die Lösung in kochendem Wasser ist blau. *Kt.*

Ilvait syn. Lievrit.

Imabenzil s. Bd. I, S. 1098.

Imasatin, **Imasatinsäure**, **Imesatin** s. unter Isatin.

Imide s. Bd. I, S. 376.

Imperatoria. Die Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* L., Meisterwurzel, enthält ein flüchtiges Oel und zwei stickstofffreie krystallisirbare Körper, das von Osann entdeckte Imperatorin, nach R. Wagner identisch mit Peucedanin (s. d. Art.), und das von Gorup-Besanez entdeckte Ostruthin (s. d. Art.).

Das flüchtige Oel, durch Destillation der zerkleinerten Wurzel mit Wasser erhalten, ist ein Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltenden Oels; das letztere ist, wie Wagner ³⁾ annimmt, ein Aldehyd, wahrscheinlich das Aldehyd der Angelikasäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, nach Gerhard auch ein Bestandtheil des Römisch-Chamillenöls. Das bei der Rectification des rohen Meisterwurzelöls bei 170° bis 180° erhaltene Product ist ein gelbliches oder farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, es enthält etwas Sauerstoff; bei Rectification über Phosphorsäureanhydrid wird ein Terpen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ erhalten, ein dünnflüssiges Oel von Rosmarin ähnlichem Geruch und gewürzhaftem Geschmack; beim Sättigen mit Salzsäuregas bildet sich ein rothgelbes Oel, das mit Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet = $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2 \cdot 2\text{HCl}$, es ist flüssig, von angenehmem Geruch und gewürzhaftem Geschmack (Hirzel ⁴⁾).

Fg.

¹⁾ Dessen Mat. zur Min. Russl. 2, S. 352; 5, S. 193. — ²⁾ N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 566. — ³⁾ J. pr. Chem. 62, S. 280. — ⁴⁾ J. pr. Chem. 46, S. 292.

Imponderabilien. So nannte man früher die Stoffe, welche den Erscheinungen der Wärme, des Lichtes und der Elektrizität zu Grunde liegen sollten. Heutzutage, wo alle diese Erscheinungen mit mehr oder weniger Sicherheit auf Bewegungen der körperlichen und der Aetheratome zurückgeführt sind, könnte man höchstens noch den Aether als Imponderabile gelten lassen. Wenn aber der hypothetische Stoff, den der Physiker Aether nennt, überall ist, insbesondere alle Körper durchdringt und den Weltraum füllt, so kann von einer Bestimmung seines Gewichtes nicht die Rede sein, da dem Gewicht überall der Auftrieb entgegenwirkt. Es ist also in der heutigen Physik überhaupt kein Bedürfniss mehr, von Imponderabilien zu reden, man braucht die Hypothese nicht mehr, dass es Massen gebe, die nichts wägen. Z.

Indelibrom s. unter Isatin (S. 824).

Inden nannte Berzelius das nach seiner Ansicht im Indigotin enthaltene Radical C_8H_5N ; danach das Isatin = Indenoxyd, und Indigblau = Indenoxdul.

Indian-bread, eine knollenförmige Masse, welche auf den Wurzeln von Nadelhölzern sich findet und den Indianern Nord-Amerikas zuweilen als Nahrungsmittel dienen soll. Die schwammartige aschgraue Substanz mit runzeliger Oberfläche enthält nach Braun: 0,9 Glucose, 2,6 Gummi, 17,3 Pectose, 64,5 Holzfaser, 0,16 Asche, 14,1 Wasser.

Eine dem amerikanischen Indian-Bread ähnliche aus China stammende Substanz enthält nach Keller*): 0,87 Glucose, 3,0 Gummi, 0,8 eiweissartige Substanz, 77,3 Pectose, 3,7 Cellulose, 3,6 Asche, 10,9 Wasser. Fg.

Indianit s. Anorthit.

Indican, Indicanin, Indicasin s. unter Indigo (S. 778 u. 779).

Indifulvin, Indifusein, Indifuscon s. unter Indigo (S. 779).

Indig, schwefelsaurer, Indigschwefelsäuren s. S. 773.

Indigbitter syn. Trinitrophenol s. unter Phenol.

Indigblau, Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Der wesentliche Bestandtheil des Indigo, welcher sich aus Indican (s. S. 778) bei Einwirkung von Säuren oder durch Gährung bildet. In neuerer Zeit ist es gelungen, diesen Farbstoff auch auf synthetischem Wege zu erhalten. Erwärmt¹⁾ man Isatin mit Phosphortrichlorid, Phosphor und etwas Chloracetyl im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 70° bis 80° und giesst das Reactionsproduct in Wasser, so scheiden sich nach 24stündigem Stehen an der Luft blaue Flocken von Indigblau und Indirubin aus. Auf glatterem und fast quantitativem Wege erhält^{2) 3)} man Indigblau bei der Reduction von Isatinchlorid, ein Verfahren, das sich namentlich zur Darstellung von substituirten Indigblaus eignet⁴⁾. In sehr glatter Weise^{5) 6)} erhält man ferner Indigblau bei der Behandlung von indoxylschwefelsaurem Kali mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid und Salzsäure) (in geringerer Menge auch beim trocknen Erhitzen dieses Salzes), sowie in Spuren bei der Einwirkung von Ozon auf Indol⁷⁾. Eine von Emmerling und Engler¹⁵⁾ angegebene Synthese des Indigblaus aus flüssigem Nitroacetophenon konnte bei späteren Versuchen^{17) 16)} nicht wieder realisiert werden.

*) Chem. News 34, p. 881.

Indigblau: 1) A. Baeyer u. Emmerling, Dt. chem. Ges. 1870, S. 885. — 2) A. Baeyer, Ebend. 1878, S. 1296. — 3) Ebend. 1879, S. 456. — 4) Ebend. 1879, S. 1309. — 5) E. Baumann u. L. Brieger, Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 254. — 6) E. Baumann u. F. Tiemann, Dt. chem. Ges. 1879, S. 1098. — 7) M. Nencki, Ebend. 1875, S. 727. — 8) Dumas, Ann. ch. phys. [2] 63, p. 265; [3] 2, p. 204; J. pr. Chem. 10, S. 222; 24, S. 193. — 9) J. pharm. 8, p. 377. — 10) Pogg. Ann. 10, S. 105, 107. — 11) Laurent, Ann. ch. phys. [3] 3, p. 371. — 12) Phil. Ann. 5, S. 81. — 13) Taylor, Med. gaz. 1843, p. 130. — 14) E. v. Sommaruga, Ann. Ch. Pharm. 195, S. 312. — 15) Emmerling u. Engler, Dt. chem. Ges. 1870, S. 885. — 16) Emmerling u. Engler, Ebend. 1876, S. 1422. — 17) Wichelhaus, Ebend. 1876, S. 1106. — 18) Fritzsche, Ann. Ch. Pharm. 44, S. 290. — 19) Berzelius, Lehrb. 4. Aufl., 7. — 20) Miller, Pogg. Ann. 23, S. 559. — 21) Méhu, Chem. Centr. 1872, S. 87. — 22) E. Jakobsen, Chem. News 26, p. 234. — 23) V. Wartha, Dt. chem. Ges. 1871, S. 334. — 24) Stockvis, N. Rep. Pharm. 17, S. 750. — 25) A. de Aguiar u. Al. Bayer, Ann. Ch. Pharm.

Zur Darstellung von reinem Indigblau benutzt man zweckmässig den rohen käuflichen Indigo als Ausgangsmaterial. Von den meisten Verunreinigungen, die derselbe neben wechselnden Mengen (40 bis 80 Proc.) Indigotin enthält, kann man ihn durch successive Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln — Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Kalilauge, Essigsäure, Alkohol und Wasser — befreien. Der Rückstand besteht dann aus fast reinem Indigblau. Zur vollständigen Reinigung kann man entweder die Eigenschaft des Indigblaus benutzen, beim Erhitzen zu sublimiren, oder man führt es durch Reductionsmittel in Indigweiss über, dessen alkalische Lösung dann bei der Oxydation an der Luft reines Indigblau absetzt.

Zur Reinigung des Indigblaus durch Sublimation — ein Verfahren, das mit verschiedenen Modificationen schon von Dumas⁸⁾, Le Royer und Dumas⁹⁾, Berzelius¹⁰⁾, Laurent¹¹⁾, Crum¹²⁾, Taylor¹³⁾ angegeben wurde — verfährt man am zweckmässigsten in der Weise¹⁴⁾, dass man Indigo in einem mit der Luftpumpe evacuirten Glaskolben direct mit der Gasflamme erhitzt. Da die Sublimation um so vollkommener vor sich geht, je aschenfreier der angewandte Indigo war, so reinigt man denselben vortheilhaft vorher durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln oder durch Reduction. Vollständig reiner Indigo sublimirt unter vermindertem Druck (60 bis 80 mm) ohne Zersetzung.

Auf nassem Wege erhält man Indigblau nach Fritzsche¹⁸⁾ auf folgendem Wege. Man übergiesst 125 g Indigo und eben so viel Traubenzucker in einer Sechsliterflasche mit heissem 75proc. Alkohol, setzt 200 g einer gesättigten Lösung von Natron in Alkohol hinzu, füllt die Flasche bis zum Rande mit heissem Weingeist und lässt einige Zeit stehen. Das Indigblau wird hierbei durch den Traubenzucker zu Indigweiss reducirt, das sich in der alkoholischen Natronlösung mit gelbrother Farbe auflöst. Nach dem Absitzen zieht man mittelst eines Hebers die rothe klare Flüssigkeit ab, die an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und Indigblau in kleinen glänzenden Nadelchen absetzt, die abfiltrirt und mit heissem Alkohol, dann mit etwas verdünnter Salzsäure¹⁴⁾ zur Entfernung von Natroncarbonat und mit Wasser ausgewaschen werden.

In amorphem Zustande erhält man ferner reines Indigblau auf nassem Wege¹⁹⁾, wenn man rohen Indigo mit dem doppelten Gewicht frisch gelöschten Kalks vermenget*) und in einer Flasche mit 150 Thln. siedenden Wassers übergiesst; man setzt hierauf $\frac{4}{3}$ Eisenvitriol hinzu und lässt die Masse unter Luftabschluss einige Stunden an einem warmen Ort stehen. Das hierbei gebildete Indigweiss löst sich mit hellgelber Farbe in der alkalischen Flüssigkeit, die man abhebt und in salzsäurehaltiges Wasser giesst; durch Schütteln mit Wasser oxydiren sich die aus-

157, S. 366. — ²⁶⁾ Erdmann, J. pr. Chem. 19, S. 321; 24, S. 3. — ²⁷⁾ A. W. Hofmann, Ann. Ch. Pharm. 53, S. 11. — ²⁸⁾ Erdmann, J. pr. Chem. 71, S. 209. — ²⁹⁾ Lefort, Rev. scientif. 16, p. 358. — ³⁰⁾ Buttlarow, J. pr. Chem. 56, S. 278. — ³¹⁾ C. Ullgren, Ann. Ch. Pharm. 136, S. 96. — ³²⁾ C. Claus, Russ. Zeitschr. Chem. 1, S. 302; s. dagegen Wilson, Chem. News 36, p. 279. — ³³⁾ Fritzsche, J. pr. Chem. 23, S. 67; 28, S. 993; Ann. Ch. Pharm. 39, S. 83. — ³⁴⁾ Gerhardt, Rev. scientif. 10, p. 371. — ³⁵⁾ Proust, Gilbert's Ann. 25, S. 451. — ³⁶⁾ Chevreul, Ann. ch. phys. 66, p. 8; 68, p. 284. — ³⁷⁾ Liebig, Magaz. Pharm. 18, S. 192. — ³⁸⁾ P. Schützenberger, Compt. rend. 85, p. 147. — ³⁹⁾ C. Köchlin, Bull. soc. industr. Mulhouse. 24, p. 331. — ⁴⁰⁾ Gmel. Handb. d. Chem. (1859) 4. Aufl. 6, S. 462. — ⁴¹⁾ Gros-Renaud, Dingl. pol. J. 129, S. 283. — ⁴²⁾ Bergmann, Opuscula (1788) p. 5, 7. — ⁴³⁾ Hausmann, J. Phys. März 1788. — ⁴⁴⁾ Berzelius, Pogg. Ann. 10, S. 105. — ⁴⁵⁾ Joss, Pharm. Centrbl. 1834, S. 167. — ⁴⁶⁾ H. W. Vogel, Dt. chem. Ges. 1876, S. 587, 1472. — ⁴⁷⁾ Chr. Gränge, Ebend. 1876, S. 833. — ⁴⁸⁾ Löwenthal, J. pr. Chem. 70, S. 463. — ⁴⁹⁾ Löwenthal, Ebend. 79, S. 480. — ⁵⁰⁾ C. D. Braun, Zeitschr. anal. Chem. 1867, S. 74. — ⁵¹⁾ Schönbein, J. pr. Chem. 61, S. 203, 240. — ⁵²⁾ A. Vogel, Ebend. 16, S. 315. — ⁵³⁾ A. Kundt, Pogg. Ann. 143, S. 149. — ⁵⁴⁾ G. u. A. Schlieper, Ann. Ch. Pharm. 120, S. 1. — ⁵⁵⁾ Lupton, Chem. News 30, p. 215; Jahresber. 1874, S. 717. — ⁵⁶⁾ A. Baeyer, Dt. chem. Ges. 1879, S. 1600. — ⁵⁷⁾ A. Baeyer, Ebend. 1868, S. 17. — ⁵⁸⁾ Gros-Renaud, Jahresber. d. Chem. 1853, S. 769; Bull. soc. industr. Mulhouse. 24, p. 243. — ⁵⁹⁾ H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse, S. 284. — ⁶⁰⁾ Schützenberger u. Schwartz, Compt. rend. 56, p. 1050. — ⁶¹⁾ Stockvis, N. Rep. Pharm. 17, S. 750. — ⁶²⁾ Schär, Dt. chem. Ges. 1876, S. 340. — ⁶³⁾ Liebig, Ann. Ch. Pharm. 39, S. 91. — ⁶⁴⁾ Schunck, Phil. Mag. [4] 30, p. 293. — ⁶⁵⁾ W. Skey, Chem. News 30, p. 33. — ⁶⁶⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 9, p. 455. — ⁶⁷⁾ Dübereiner, J. Pharm. 6, p. 340. — ⁶⁸⁾ Schunck, Chem. Soc. J. 201, p. 528.

*) Statt des Kalkes kann man auch Kali- oder Natronlauge anwenden.

geschiedenen Flocken von Indigweiss schnell zu Indigblau, das abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Dasselbe enthält häufig noch etwas Schwefel, der von der Reduction des Eisenvitriols durch organische Substanzen herrührt und muss dann noch in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff behandelt und hierauf getrocknet werden ⁸⁾.

Zur Darstellung von Indigblau aus Isatinchlorid eignen sich folgende zwei Methoden am besten ⁹⁾. Man trägt Isatinchlorid in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, unter Umschütteln ein, filtrirt, nachdem die anfangs durch unzersetztes Isatinchlorid braun gefärbte Flüssigkeit nach kurzer Zeit farblos geworden ist, und lässt 24 Stunden an der Luft stehen, wobei sich schöne Krystalle von Indigblau absetzen, die mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen werden; oder man übergiesst Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig; hierdurch geht dasselbe in Indigblau und Indirubin (Indigpurpurin) über, das man durch Auskochen mit Alkohol von letzterem trennen kann. Das sich hierbei bildende Indirubin ³⁾ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in krystallinischen blauen Flocken ab. Es unterscheidet sich vom Indigblau, dessen empirische Zusammensetzung es besitzt, wesentlich durch seine Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Aether etc. und durch das vollständig verschiedene spectroscopische Verhalten seiner Lösungen; wie dieses verflüchtigt es sich beim Erhitzen in rothen Dämpfen, sublimirt in purpurrothen Nadeln, giebt mit Reductionsmitteln eine Küpe, ist jedoch Oxydationsmitteln gegenüber beständiger als Indigblau. Es ist identisch ⁶⁸⁾ mit dem von Schunck bei der Zersetzung des Indicans erhaltenen Indirubin. Ein Bromindirubin ⁴⁾, das in geringer Menge bei der Reduction des Bromisatinchlorids auftritt, besitzt vollständig analoge Eigenschaften.

Das auf nassem Wege dargestellte amorphe Indigblau ist dunkelblau mit einem Stich ins Purpurrothe. Beim Drücken oder Reiben wird es fast metallisch kupferglänzend. Das sublimirte Indigblau bildet purpurfarbene stark dichroitische blätterige Krystalle, die dem rhombischen System angehören ²⁰⁾: $a : b : c = 0,7883 : 1 : 0,7265$. Prismenwinkel $(110) : (\bar{1}10) = 76^{\circ} 30'$ $(011) (0\bar{1}1) = 108^{\circ}$.

Das Indigblau ist geschmacklos, geruchlos und ohne Einwirkung auf Lackmuspapier. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Aether und flüchtigen Oelen, unlöslich in der Kälte in Methyl- und Aethylalkohol ²¹⁾, die es beim Kochen spurenweise mit rein blauer Farbe lösen. Es löst sich in geringer Menge beim Erhitzen in Amylalkohol, Aceton, Chloralhydrat, ferner in Ricinusöl, Terpentinöl, Copaiva-Cedern- und Lavendöl, in Bienenwachs, japanesischem Pflanzenwachs und Carnaubawachs ²²⁾; aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in prachtvollen lasurblauen sanduhrförmigen Krystallen; aus siedendem Paraffin, in welchem es sich mit der rothen Farbe des Dampfes löst, in rosettenförmig gruppirten Büscheln ²³⁾. Etwas reichlicher löst es sich in Chloroform ²⁴⁾ und Essigsäureanhydrid, reichlich in heissem Anilin ²⁵⁾, Nitrobenzol ²²⁾ und Phenol ²¹⁾, aus denen es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wird. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich unverändert mit gelbgrüner Farbe, die bei längerem Stehen, schnell bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Indigschwefelsäure in ein reines Blau umschlägt. Die Lösungen zeigen im Spectroskop einen sehr charakteristischen Absorptionsstreifen ⁵⁹⁾ zwischen D und d' , der nach Roth hin scharf begrenzt ist. Dieses Verhalten gestattet das Indigblau von ähnlichen blauen Farbstoffen mit Leichtigkeit sicher zu unterscheiden. Eine Lösung in Chloroform eignet sich hierzu am meisten.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich Indigblau in purpurfarbigen Dämpfen. Lässt man es fein gepulvert auf eine erhitzte Silberplatte fallen, so verflüchtigt es sich vollständig ⁸⁾, in verschlossenen Gefässen bei gewöhnlichem Druck erhitzt hinterlässt es stets einen Rückstand selbst bei Durchleiten eines Gasstromes. Dagegen gelingt es leicht unter vermindertem Druck reines Indigblau ohne Zersetzung zu vergasen ¹⁴⁾. Die Dampfdichte wurde so (bei 60 bis 80 mm Druck und Temperatur des siedenden Schwefels) im Mittel zu 9,45 gefunden ($C_{16}H_{10}N_2O_2 = 9,05$). Nach Crum ¹²⁾ sublimirt Indigblau bereits bei 290° .

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation des Indigblaus erhält man neben wenig unzersetzt sublimirter Substanz, kohlensaures und blausaures Ammoniak, Anilin und brenzliche Oele, während viel Kohle zurückbleibt ¹²⁾. Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet es einen sehr charakteristischen aromatischen Geruch und verbrennt mit helleuchtender Flamme.

2) Chlor ist zwischen 0° und 100° ohne Einwirkung auf trocknes Indigblau. Suspendirt man es dagegen in Wasser, so wird es beim Durchleiten von Chlor ohne Gasentwicklung schnell zerstört. Die Farbe geht durch Graugrün in Gelb

über und die Flüssigkeit enthält dann hauptsächlich neben Trichlorphenol und Trichloranilin, die bei der Destillation übergehen, Chlorisatin und Bichlorisatin, durch geringe Mengen eines braunen Harzes verunreinigt²⁶⁾.

Brom wirkt auf feuchtes Indigblau in analoger Weise; es bildet sich Tribromphenol, Tribromanilin, Bromisatin und hauptsächlich Bibromisatin neben wenig harzigen Materien²⁶⁾. Jod wirkt erst beim Erhitzen zersetzend ein¹⁹⁾.

3) Von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird Indigblau schnell zerstört. Chloranil bildet sich dabei nur in sehr geringer Menge²⁷⁾.

4) Oxydationsmittel führen Indigblau in Isatin über, das aber bei weiterer Einwirkung leicht weiter zersetzt wird. Man erhält diese Verbindung resp. Derivate derselben bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure, Chromsäure, von Ozon²⁸⁾, von Chlor und Bromwasser. Man erhält höchstens 25 Proc. der theoretischen Ausbeute, da dieselbe durch Bildung brauner harziger Producte beeinträchtigt wird.

Entfärbend wirken auf Indigblau ferner mangansaures und übermangansaures Kali²⁹⁾ und unterchlorigsaure Salze; beim Erwärmen in Osmiumsäure³⁰⁾, Ferricyanalkalium³¹⁾, Bleisuperoxyd²⁶⁾. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind nicht näher untersucht.

5) Verdünnte Kalilauge greift Indigo selbst bei längerem Kochen nur wenig an; concentrirte vom spec. Gew. 1,45 löst ihn beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit, die an der Luft nach dem Verdünnen mit Wasser Indigblau absetzt; die Lösung enthält isatinsaures Kali. Kalilauge wirkt daher gleichzeitig oxydierend und reducierend unter Bildung von Isatin und Indigweiss, welches letztere sich an der Luft wieder zu Indigblau oxydirt³³⁾. Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man Anthranilsäure als Zersetzungsproduct der vorher gebildeten Isatinsäure³⁴⁾ unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff; glatter erhält man dieselbe beim Kochen von Indigblau mit Kalilauge von 1,45 und etwas Braunstein⁶³⁾.

6) Chlorbenzoyl verwandelt Indigblau beim Erhitzen auf 180° im geschlossenen Rohr in eine braune amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 108°. Nach Schwartz besitzt dieselbe die Zusammensetzung eines Benzoylindigblau⁶⁰⁾: $C_{16}H_8N_2O_2C_7H_5O)_2$ (?). Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sind bei 150° bis 200° ohne Einwirkung auf Indigblau. Bei höherem Erhitzen (300°) bildet sich Anilin und Salicylsäure.

7) Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Indigblau beim Erwärmen unter Bildung verschiedener Sulfosäuren ein. Je nach der Dauer der Einwirkung der Temperatur oder der Stärke der Säure bilden sich hierbei verschiedene zum Theil nicht näher untersuchte Derivate. Schwefelsäureanhydrid in Dampfform über Indigo geleitet, verwandelt denselben in eine schön rothe Flüssigkeit, die nach einiger Zeit erstarrt. Dieselbe löst sich in Schwefelsäure mit violetter, in Wasser (unter Abscheidung von etwas Kohle) mit blauer Farbe⁶⁷⁾.

Von Jodwasserstoffsäure wird Indigblau bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur vollkommen reducirt. Bei längerem Erhitzen mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2,0 auf 280° entsteht neben etwas Octan und schwarzen amorphen Massen hauptsächlich Heptan und Methan⁶⁶⁾.

I. Substitutionsproducte des Indigblaus.

Von den Substitutionsproducten des Indigblaus sind bisher Brom-, Nitro- und Amidoderivate sowie Sulfoverbindungen dieses Körpers dargestellt worden. Wegen der Unbeständigkeit dieses Farbstoffes gelang es bis jetzt nur die Sulfosäuren auf directem Wege vom Indigblau ausgehend zu erhalten. Die anderen Verbindungen wurden auf synthetischem Wege aus den entsprechenden Isatinchloriden durch Reduction dargestellt. Technische Wichtigkeit wegen ihrer Anwendung in der Färberei besitzen vorläufig nur die Sulfoverbindungen, hauptsächlich die Disulfosäure.

1. Bromindigo⁴⁾ $C_{16}H_8NBr_2N_2O_2$. Kocht man Bromisatin mit der 8- bis 10fachen Menge Phosphoroxychlorid und der berechneten Menge Phosphorchlorid bis zur vollständigen Lösung und giebt nach dem Erkalten die braunrothe Flüssigkeit in eine überschüssige 5- bis 10proc. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, so scheiden sich nach Entfernung des Jods durch schweflige Säure blaue Flocken von Bromindigo mit wechselnden Mengen Brompurpurin aus. Von letzterem durch Auskochen mit Alkohol und Aether befreit, stellt es ein dunkelblaues Pulver dar, das aus einer heissen Lösung in Phenol und wenig Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt. Lösungsmitteln gegenüber sowie bei der Reduction verhält sich Bromindigo vollständig wie Indigblau. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

2. Nitroindigo. Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man Nitroisatin mit der 8- bis 10fachen Menge Phosphoroxychlorid und der berechneten Menge Phosphor-

chlorid bis zur vollständigen Lösung, kühlt die hellgelbbraune Flüssigkeit in einer Kältemischung stark ab, und versetzt sie mit einer 30proc Auflösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig (1 Mol. Jodwasserstoff auf 1 Mol. Nitroisatin). Nach dem Verdünnen mit kaltem Eisessig erhält man nach Entfernung des Jods durch kalte verdünnte schweflige Säure den Nitroindigo als dunkel kirschrothes Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich, sich reichlich in heissem Nitrobenzol sowie in Phenol löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ausfällt. Das Absorptionsspectrum der Lösung zeigt mit dem des Indigblaus grosse Aehnlichkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung in der Kälte mit veilchenblauer Farbe. Beim Erhitzen verpufft sie gelinde unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe. Nitroindigo weiss konnte durch Einwirkung von Reductionsmitteln nicht erhalten werden, da zuerst die Nitrogruppe unter Bildung von Amidoindigo angegriffen zu werden scheint.

3. Amidoindigo ⁴⁾ $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$ entsteht bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nitroindigo. Man kocht denselben mit Eisessig und Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung, oxydirt das Filtrat durch Stehen an der Luft und fällt aus der tiefblauen klaren Lösung den Amidoindigo durch Neutralisiren mit Soda. Zur Entfernung von etwas mitgerissemem Zink löst man die ausgeschiedenen blauen Flocken in wenig kalter verdünnter Salzsäure und fällt mit essigsäurem Natron. Der Amidoindigo bildet tief dunkelblaue Flocken, die nach dem Trocknen fast schwarzviolett werden. Er ist nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren mit rein blauer Farbe. Die Lösung zeigt ein dem Indigblau sehr ähnliches Absorptionsspectrum. Mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man leicht eine Küpe. In Berührung mit Wasser oxydirt er sich beim Stehen an der Luft.

4. Indigschwefelsäuren.

a) Phönicinschwefelsäure, Indigmonosulfonsäure, Indigpurpur, Purpurschwefelsäure $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot SO_3H$. Diese von W. Crum ¹²⁾ entdeckte Monosulfonsäure des Indigblaus stellt das erste Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Indigo dar. Zu ihrer Darstellung ³⁹⁾ digerirt man Indigo mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure (von 66°), bis sich ein Tropfen der tief blauen Flüssigkeit in sehr viel Wasser vollständig mit violetter Farbe löst, oder man erwärmt dieselbe bis 40° und giesst sie dann sofort in viel Wasser. Bei längerer Einwirkung bildet sich leicht Disulfonsäure. Die Phönicinschwefelsäure fällt hierbei in rothen Flocken nieder, die filtrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bei 180° getrocknet werden. Zur vollständigen Trennung derselben von etwas gleichzeitig gebildeter Indigblauschwefelsäure verwandelt man dieselben durch Neutralisiren in die Kalium- oder Natriumsalze und wäscht genügend lange mit Wasser, wobei das leichter lösliche Salz der Indigblauschwefelsäure in Lösung geht. [Ueber einige Modificationen in der Darstellung der Phönicinschwefelsäure s. die Angaben von Crum ¹²⁾, Dumas ⁸⁾, Berzelius ¹⁹⁾, Häfely ⁴⁰⁾ u. a.].

Die Phönicinschwefelsäure bildet eine blaue Masse oder ein purpurrothes Pulver. Sie löst sich reichlich mit blauer Farbe in Alkohol und reinem Wasser, aus dem sie auf Zusatz von kohlen-säuren oder essigsäuren Alkalien in purpurrothen Flocken ausfällt. In verdünnten Mineralsäuren ist sie vollständig unlöslich; von concentrirter Schwefelsäure, die sie allmählig in Indigblauschwefelsäure überführt, wird sie leicht mit blauer Farbe gelöst. Von Reductionsmitteln wird die wässrige Lösung entfärbt; beim Stehen an der Luft tritt jedoch die blaue Farbe schnell wieder ein. Ueberschüssige Natronlauge löst sie zu einer gelben Flüssigkeit, aus der concentrirte Schwefelsäure nach 24stündigem Stehen einen weissen Niederschlag ausfällt ⁴¹⁾. Die Salze der Phönicinschwefelsäure erhält man durch Fällen der wässrigen Lösung mit anderen Salzen. Sie lösen sich schwer in Wasser mit blauer Farbe, etwas leichter in Alkohol. In trockenem Zustande sind sie roth.

Phönicinschwefelsäures Ammoniak bildet sich auf Zusatz eines Ammoniak-salzes zu einer Lösung von Phönicinschwefelsäure. Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure, schwefligsaures Ammoniak und liefert ein dem Indigblau ähnliches metallisch grün glänzendes Sublimat. Das Kalium- und Natriumsalz bilden rothe Pulver, die sich in circa 100 Thln. Wasser lösen. Metallsalze (Eisen, Zinn, Kupfer, Aluminium, Calcium, Magnesium) geben selbst in sehr verdünnten Lösungen von Phönicinschwefelsäure noch Niederschläge.

b) Indigblauschwefelsäure $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot (HSO_3)_2$, Indigdisulfonsäure, Cörulinschwefelsäure, Sulfindigsäure, Sulfindylsäure, lösliches Indigblau. Diese Säure bildet das am längsten bekannte Ein-

wirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf Indigblau^{42) 43)}. Zu ihrer Darstellung⁴⁴⁾ behandelt man Indigo mit 15 bis 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure, oder besser mit 7 bis 8 Thln. rauchender einige Zeit, giesst das Reactionsproduct in 50 Thle. Wasser und filtrirt von etwas Phönicsulfosäure ab. Das Filtrat enthält Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure, die auf folgende Weise getrennt werden. Man digerirt dasselbe bei gelinder Wärme mit gereinigter Wolle, welche die beiden Säuren aufnimmt und sich dabei blau färbt. Nach Entfernung der Schwefelsäure durch Auswaschen mit Wasser behandelt man dieselbe mit Ammoniumcarbonat haltigem Wasser, wodurch man eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält, während die Wolle fast ganz entfärbt wird. Dieser Extract wird bei 50° eingedampft und der trockne Rückstand mit Alkohol von 0,833 übergossen, welcher indigblauschwefelsaure Ammoniak ungelöst zurücklässt und nur das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak löst. Zur vollständigen Trennung beider Säuren digerirt man die schwefelsaure Lösung beider nach Joss⁴⁵⁾ nur so lange mit Wolle, als die Lösung noch mit essigsauerm Baryt einen Niederschlag giebt, da die Indigblauunterschwefelsäure erst nach Entfernung der Indigblauschwefelsäure fixirt wird und mit Bariumacetat keinen Niederschlag giebt.

Aus dem Ammoniaksalz erhält man die Indigblauschwefelsäure durch Lösen desselben in Wasser, Ausfällen mit Bleiacetat und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Man erhält so eine gelbe oder fast farblose Flüssigkeit, die an der Luft schnell blau wird und beim Verdunsten bei 50° Indigblauschwefelsäure in Form einer schwarzblauen amorphen Masse zurücklässt. Dieselbe wird an der Luft feucht und löst sich leicht in Alkohol und Wasser; die Lösung zeigt ein eigenthümliches Absorptionsspectrum^{46) 47)} und anormale Dispersion⁵³⁾. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend und besitzt einen eigenthümlichen angenehmen Geruch. Beim Erhitzen zersetzt sie sich vollständig unter Verkohlung und Entwicklung von schwefliger Säure, schwefligsaurem Ammoniak, Wasser und etwas brenzlichem Oel.

Wolle, Thier- und Holzkohle entziehen sie der wässrigen Lösung vollständig; durch Behandlung mit kohlen-sauren Alkalien lässt sie sich daraus wieder ausziehen. Reductionsmittel verwandeln die Indigblauschwefelsäure, leichter noch ihre Salze bei kurzer Einwirkung in Indigweisschwefelsäure (bei längerer Behandlung tritt die blaue Farbe beim Stehen an der Luft nicht wieder ein), die sich an der Luft schnell wieder zu Indigblauschwefelsäure oxydirt^{44) 49) 50) 51) 52)}. Von Oxydationsmitteln verwandeln sie Salpetersäure und Chromsäuremischung in Isatinschwefelsäure⁵⁴⁾. Uebermangansäure, Eisenoxydsalze³²⁾, Chlor, Chlorkalk, chloresäures Kali und Salzsäure wirken ebenfalls unter Zerstörung der blauen Farbe auf Indigblauschwefelsäure, eine Reaction, die bei der Werthbestimmung des käuflichen Indigos Anwendung findet. Natronlauge zersetzt sie bei längerer Einwirkung in eine Reihe gefärbter nicht näher untersuchter Producte⁵⁸⁾.

Die Salze der Indigblauschwefelsäure stellt man durch Sättigen der Säure mit einer Basis oder durch doppelte Umsetzung dar. Beim Verdunsten erhält man sie als amorphe dunkelblaue Massen von starkem metallähnlichen Kupferglanz, welcher den des Indigos noch übertrifft. Sie sind in Wasser meist schwer löslich mit blauer, im durchfallenden Licht mit rother Farbe. In salzhaltigem Wasser und in Alkohol sind sie unlöslich. Von Reductionsmitteln werden sie namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali leicht zu farblosen Flüssigkeiten reducirt, die sich an der Luft oder auf Zusatz von Eisen- oder Kupferoxydsalzen schnell wieder bläuen. Beim Erhitzen schmelzen sie nicht, verlieren Wasser und ertragen eine hohe Temperatur ohne Zersetzung. Bei höherem Erhitzen erhält man Ammoniak, Cyanammonium und Spuren eines flüchtigen Oeles.

Ammoniaksalz; verhält sich wie das Kalisalz, ist aber in Wasser und auch in Salzlösungen etwas löslicher als dieses.

Barytsalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2Ba$. Fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit Chlorbarium in dunkelblauen Flocken nieder, die sich kaum in kaltem Wasser, reichlicher in heissem Wasser lösen, und daraus beim Erkalten in grossen dunkelblauen Schuppen auskrystallisiren.

Bleisalz. Ein neutrales und ein basisches Salz erhält man als unlösliche dunkel- resp. hellblaue Niederschläge auf Zusatz von Bleiacetat resp. Bleiessig zu einer Lösung des Kalisalzes.

Kalisalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$. Man erhält dieses Salz nach Berzelius durch Ausziehen der blauen Wolle (s. oben) mit kohlen-saurem Kali, Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, der das indigblauunterschwefelsaure Kali löst. Durch Behandeln mit Essigsäure und Alkohol wird es von überschüssigem kohlen-sauren Kali befreit. Nach Dumas löst man 1 Thl. Indigblau in 15 Thln. rauchender Schwefelsäure, erwärmt drei Tage auf 50° bis 60°, und fällt

aus der mit Wasser verdünnten klaren Lösung das Salz mit Kaliacetat. Durch Waschen mit Kaliacetatlösung wird es von schwefelsaurem Kali durch Behandlung mit Alkohol von Kaliumacetat getrennt. Es löst sich in 140 Thln. kaltem Wasser, etwas reichlicher in heissem; 1 Thl. färbt bereits 500000 Thle. Wasser blau.

Dieses Kalisalz, früher als „Indigkarmin“ bezeichnet, wird durch Lösen von 1 Thl. Indigo in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit etwa 60 Thln. Wasser, und Neutralisiren und Ausfällen der klaren Lösung mit überschüssigem kohlen-sauren Kali erhalten. Jetzt wird allgemein das Natronsalz als „Indigkarmin“ bezeichnet, welches durch Ausfällen der klaren Lösung mit überschüssigem Chlornatrium oder mit krystallisirter Soda erhalten wird. Dieser Indigkarmin kommt im Handel immer als Teig (*en pâte*) vor, welcher 75 bis 90 Thle. Wasser enthält. Das Natronsalz gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Kalisalz, nur ist es in Salzlösung etwas löslicher.

Kalksalz bildet blaue in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Flocken.

Magnesia- und Thonerdesalz sind in Wasser leicht löslich. Auf Zusatz von etwas Ammoniak erhält man aus letzterem ein basisches Thonerdesalz als dunkelblauen pulverigen Niederschlag.

Bei Einwirkung von Alkalien namentlich Baryt und Kalkwasser auf Indigblauschwefelsäure bilden sich je nach der Dauer der Einwirkung verschiedenartig gefärbte amorphe Zersetzungsproducte von sauren Eigenschaften.

Das erste Einwirkungsproduct, die Viridinschwefelsäure, erhält man beim Eindampfen des indigblauschwefelsauren Baryts auf dem Wasserbade, wobei sich die Masse grün färbt. (Eine grüne Färbung erhält man auch auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und wenig saurem chromsauren Kali zu einer Lösung von Indigblauschwefelsäure gleichzeitig mit einem purpurfarbenen Niederschlag⁵⁵). Sie bildet in trockenem Zustande eine amorphe gummiähnliche Masse, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löst. Die Lösung ist dunkelgrün in auffallendem, dunkelroth in durchfallendem Licht. Bei längerer Einwirkung von Kalkwasser bilden sich verschiedene weitere Zersetzungsproducte, Purpurin-, Flavin-, Fulvin- und Rufinschwefelsäure*).

Weder von der Viridinschwefelsäure noch von einem ihrer Zersetzungsproducte ist die Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt.

c) Indigblauunterschweifelsäure, Cörolinunterschweifelsäure. Bildet sich neben Indigblauschwefelsäure bei längerer Einwirkung von concentrirter, besser noch rauchender Schwefelsäure auf Indigblau. Aus dem Ammoniak-salz (s. oben) erhält man die Säure durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleiessig und Zersetzen des in blauen Flocken ausgeschiedenen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Man erhält so eine gelbe Lösung, die an der Luft in Indigblauunterblauunterschweifelsäure übergeht. Nach dem Verdunsten der Lösung bleibt dieselbe als dunkelblaue amorphe etwas hygroskopische Masse zurück. Reductions-mitteln, Thierkohle oder Wolle gegenüber verhält sie sich wie Indigblauschwefelsäure. Auch die Salze zeigen mit den indigblauschwefelsauren die grösste Aehnlichkeit und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol von 0,84 und in Salzlösungen. Dargestellt wurden die Kali-, Natron-, Ammoniak-, Baryt-, Magnesia-, Aluminium-, Kalk- und Bleisalze. Schon bei gelindem Erhitzen derselben entwickelt sich schweflige Säure, ohne dass die Farbe verändert wird; bei höherem Erhitzen werden sie grün und geben ein Sublimat von schwefelsaurem Ammoniak. Weder die freie Säure noch eines ihrer Salze ist der Analyse unterworfen worden.

Als Indiggrün und Indiggelb bezeichnet Berzelius zwei amorphe in Wasser lösliche Zersetzungsproducte der indigblauunterschweifelsauren Salze. Ersteres bildet sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf eine alkoholische Lösung des Kalisalzes; letzteres beim Erhitzen des Kalksalzes mit Kalkwasser bei Luftzutritt**).

II. Reductionsproducte des Indigblaus.

Indigblau wird von den verschiedenartigsten Reductionsmitteln in der Kälte oder beim Erwärmen leicht angegriffen. Es bildet sich hierbei in alkalischer Lösung als erstes Reductionsproduct Indigweiss, das bei fortgesetzter Einwirkung in mannigfache meist nicht genauere untersuchte Verbindungen verwandelt wird. Die Bildung eines angeblichen indigbraunartigen Zwischenproductes zwischen

*) Ueber die näheren Eigenschaften dieser sehr ungenügenden charakterisirten Verbindung s. Berzelius, Lehrb. 4. Aufl. 7, S. 226 ff.; Gmelin, Handb. 4. Aufl. 1859. 6, S. 436.

**) Ueber die näheren Eigenschaften dieser Verbindungen sei auf die Originalabhandlung verwiesen (s. auch Gmel. Handb. 4. Aufl. 6, S. 436).

Indigblau und Indigweiss bei der unvollkommenen Reduction von Indigblau ist noch nicht genügend untersucht⁶¹⁾.

1. Indigweiss, Indigogen, Indigotin $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Man erhält diese zuerst von Proust³⁶⁾ beobachtete, von Chevreul³⁶⁾ isolirte Verbindung bei der Behandlung von Indigblau mit folgenden Reductionsmitteln: Natriumamalgam, Zink, Zinn, Eisen, Blei, Aluminium, Arsen, Antimon und Phosphor in heisser Natronlauge, unterphosphorig- und unterschwefligsaure Salze (phosphorig- und schwefligsaure Salze sind ohne Einwirkung⁴⁸⁾, die Sulfide von Kalium, Natrium, Arsen und Antimon in alkalischer Lösung, sowie die Wasserstoppersulfide, Eisen- und Zinnoxidulverbindung (nicht Manganoxydul⁴⁸⁾) namentlich bei Gegenwart von Alkali, ferner Traubenzucker, Gallussäure und Pectinsäure unter denselben Bedingungen, sowie in Gährung oder Fäulnis übergegangene organische Stoffe wie Kleie, Krapp, Waid, Harn, Zucker etc. Wie es scheint verläuft jedoch die Bildung von Indigweiss bei Anwendung der genannten Reductionsmittel niemals glatt, da ein Theil desselben vermuthlich stets weiter reducirt wird. So erhält man nach Ullgren⁸¹⁾ bei Anwendung von Traubenzucker oder Eisenoxydul und Natronlauge einen constanten Verlust von ca. 13 Proc. an Indigblau, und Schunck⁶⁴⁾ beobachtete bei der Reduction kleiner Mengen Indigblau mit viel Traubenzucker und Natronlauge die Bildung geringer Mengen von Anthranilsäure neben viel braunen harzigen Substanzen von nicht näher untersuchter Constitution.

Die Entfärbung des Indigos bei Einwirkung von hydroschwefliger Säure und Wasserstoppersulfiden beruht nach Schär⁶²⁾ nicht auf der Bildung von Indigweiss, sondern auf der Entstehung farbloser Doppelverbindungen von Indigblau mit den genannten Reagentien (?) (vergl. hierüber auch W. Skey⁶⁵⁾).

Zur Darstellung von Indigweiss reducirt man durch Auskochen mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigten Indigo mit Eisenvitriol und Kalk (2 Thle. Kalkhydrat, $\frac{4}{3}$ Eisenvitriol, 150 Thle. Wasser auf 1 Thl. Indigo). Unter häufigem Umschütteln in einer geschlossenen Flasche füllt man nach zweitägigem Stehen die klare gelbliche Flüssigkeit mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, in die man etwas salzsäurehaltiges Wasser gegossen hat, füllt dieselben bis zum Rande und bewahrt sie verschlossen unter Wasser auf. Durch die Säure wird das Indigweiss in schimmernden Krystalschuppen ausgefällt, die sich allmählig bei ruhigem Stehen zu glanzlosen grauweissen Flocken vereinigen. Hat sich das Indigweiss nach mehrtägigem Stehen abgesetzt, so zieht man die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, filtrirt das Indigweiss in einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas, wäscht mit ausgekochtem Wasser aus und trocknet es im Vacuum über Schwefelsäure*).

In trockenem Zustande bildet das Indigweiss eine zusammenhängende graulichweisse etwas seidglänzende Masse. Es ist geschmacklos, geruchlos und ohne Einwirkung auf Lackmuspapier. In Wasser und verdünnten Säuren ist es vollständig unlöslich, löslich mit gelber Farbe in Alkohol und Aether. Die Lösungen trüben sich schnell an der Luft und setzen Indigblau ab. In Berührung mit der Luft oxydirt es sich allmählig selbst in verschlossenen Gefässen zu Indigblau, in trockenem Zustande jedoch bedeutend langsamer als in feuchtem. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich bei einem gewissen Temperaturgrade fast momentan durch die ganze Masse in Indigblau; beim Erhitzen im Vacuum bildet sich wenig Wasser, und es sublimirt unter Hinterlassung von viel Kohle etwas Indigblau. Rauchende Schwefelsäure löst Indigweiss mit dunkler Purpurfarbe zu Indigblauschwefelsäuren, indem ein Theil der Schwefelsäure reducirt wird. Durch wenig Salpetersäure wird Indigweiss augenblicklich blau gefärbt, durch mehr Säure wird auch diese Farbe wieder zerstört. Zu Alkalien besitzt das Indigweiss eine grosse Verwandtschaft¹⁹⁾ 37), die auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen schliessen lässt. In wässrigen fixen und kohlen sauren Alkalien löst es sich leicht in der Kälte mit gelber Farbe; in Berührung mit der Luft scheidet sich sofort Indigblau ab. Mit Kalk scheint Indigweiss ausser einer neutralen in Wasser leicht löslichen Verbindung noch eine basischere fast unlösliche zu bilden, die entsteht, wenn man die Lösung der ersteren mit Kalkhydrat digerirt, oder bei der Reduction mit Eisenvitriol einen Ueberschuss von Kalk anwendet; vom gebildeten Eisenoxyd und Gyps lässt sie sich durch Schlämmen trennen. Die Verbindung ist citronengelb und in Wasser fast unlöslich, an der Luft färbt sie sich erst grün, dann hellblau.

Die Verbindungen des Indigweisses mit den Erden und schweren Metallen erhält man durch doppelte Umsetzung aus einer alkalischen Lösung von Indigweiss.

Die Magnesia-, Thonerde-, Eisen- und Zinnoxidul- und die Bleiverbindungen bilden weisse an der Luft sich schnell bläuernde Niederschläge, aus denen zum

*) Ueber geringe Modificationen dieses Verfahrens s. Liebig, Mag. Pharm. 18, p. 192.

Theil beim Erhitzen direct Indigblau sublimirt. Eisen- und Kupferoxydsalze oxydiren Indigweiss schnell zu Indigblau. Kobalt- und Manganoxydsalze erzeugen grüne Niederschläge; Silberrnitrat einen anfangs braunen, dann schwarzen Niederschlag, der beim Erhitzen unter gelinder Verpuffung in Indigblau und Silber zerfällt. Eine Zinnoxidulverbindung⁵⁷ bildet sich beim Erwärmen von Indigblau mit Zinn und Salzsäure als grünes an der Luft sich oxydirendes Pulver; bei längerer Einwirkung verwandelt sich dieselbe in eine gelbe an der Luft sich roth färbende Verbindung, aus der sich nicht mehr Indigblau regeneriren lässt. Beim Destilliren mit feuchtem Zinkstaub liefert sie reichliche Mengen von Indol. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt.

2. Indigweisschwefelsäure⁵⁶ $C_{16}H_{10}N_2(OSO_3H)_2$ (?). Das Kalisalz dieser noch nicht näher untersuchten Säure scheint sich beim Erhitzen von Indigo mit Reductionsmitteln in alkalischer Lösung und pyroschwefelsaurem Kali zu bilden. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich aus der luftbeständigen farblosen Lösung des Kalisalzes ein dunkler indigblaubaltiger Niederschlag ab. Nach vorherigem Zusatz von Eisenchlorid fallen nach dem Ansäuern blaue Flocken von Indigblau aus (vergl. Indoxylschwefelsäure S. 788).

3. Indolin $C_{16}H_{14}N_2$ ³⁸). Erhitzt man Indigweiss mit 2 Thln. Barythydrat, 1,5 Thln. Zinkstaub und 10 Thln. Wasser im zugeschmolzenen Rohr 48 Stunden auf 180° , zieht hierauf das in Wasser unlösliche Reactionsproduct mit Alkohol aus und erhitzt die Masse nach dem Abdestilliren desselben mit Zinkstaub, so sublimiren lange blassgelbe glänzende Nadeln von Indolin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, denen es eine blaue Fluorescenz ertheilt. Es schmilzt bei 245° und sublimirt unter geringer Zersetzung in anthrachinonartigen Nadeln oder glänzenden Blättchen. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$. Es löst sich in heisser Salzsäure, mit Platinchlorid fällt daraus eine Doppelverbindung als körniger brauner Niederschlag. Ein schwefelsaures Salz setzt sich beim Stehen einer Lösung von Indolin in concentrirter Schwefelsäure in braunen Krystallen ab. Neben Indolin befindet sich bei rechtzeitigem Unterbrechen des Erhitzens in der Barytlösung ein Körper, der sich an der Luft daraus in rothen Flocken abscheidet. Er ist mit rother Farbe in verdünnter Salzsäure löslich und wird durch Ammoniak wieder ausgefällt; seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}N_2O$. Frd.

Indigblau, lösliches syn. Indigblauschwefelsäure s. S. 773 u. 781.

Indigblauschwefelsäure, Indigblauunterschwefelsäure s. S. 773 u. 775.

Indigbraun s. unter Indigo (S. 779).

Indigcarmin s. Indigblauschwefelsaures Natron (S. 775).

Indigcomposition syn. Indigsolution.

Indiggelb s. S. 775.

Indigrün s. S. 775.

Indigarz syn. Indigroth s. S. 778.

Indigküpe s. S. 780.

Indigleim s. unter Indigo (S. 779).

Indiglucin s. unter Indigo (S. 778).

Indigo. Werthvoller blauer Pflanzenfarbstoff, sehr geschätzt seiner grossen Beständigkeit wegen und in dieser Beziehung bis jetzt durch keinen anderen blauen Farbstoff ersetzt. Der im Handel vorkommende Indigo stellt den durch gewisse Veränderungen in den festen und gefärbten Zustand übergeführten Saft verschiedener, fast ausschliesslich in heissen Klimaten wachsender Pflanzen vor. Die wichtigsten derselben gehören der Familie der Papilionaceen an; es gehören hierher hauptsächlich die Indigofera-Arten: *Indigofera tinctoria*, *I. disperma*, *I. anil*, *I. argentea*, vorzugsweise in Ost- und Westindien cultivirt, ferner die weniger wichtigen *Indigofera pseudotinctoria*, *I. hirsuta*, *I. sericea*, *I. cystisoides*, *I. angustifolia*, *I. trifoliata*, *I. glabra*, *I. glauca* etc., sowie einige anderen Familien angehörende Pflanzen, wie *Nerium tinctorium*, *Calanthe veratrifolia*, *Tunkervillia cantonensis*, *Polygonum tinctorium*, der Färberknöterich und *Isatis tinctoria*, der Waid, die letzteren beiden die einzigen in Europa einheimischen Indigo liefernden Pflanzen; der Waid ward früher vor Einführung des Indigos in ausgedehntem Maasse zum Färben angewandt, jetzt wird er fast nur noch als Zusatz bei der Indigküpe benutzt.

Zur Gewinnung⁴⁾ des käuflichen Indigos überlässt man die beim Beginn der Blüthezeit gesammelten Pflanzen in ausgemauerten Cisternen unter Wasser der Gährung, die sich bei mässiger Temperatur (30⁰) in 12 bis 15 Stunden unter lebhafter Kohlensäureentwicklung vollzieht. Nach vollendeter Gährung zieht man die klare grünlichgelbe Flüssigkeit ab und bringt sie durch Bewegen und Schlagen mit hölzernen Schaufeln möglichst mit der Luft in Berührung. Hierbei scheidet sich Indigo in blauen Flocken aus, die entweder nach mehrstündigem Absetzen direct colirt und getrocknet oder noch einmal vorher mit Wasser ausgekocht werden. Nach einer anderen seltener angewandten Methode bewahrt man die getrockneten Blätter der Pflanzen längere Zeit (ca. 4 Wochen) in trockenem Zustande auf, wobei sie eine bleigraue Farbe annehmen. Man digerirt sie hierauf einige Stunden mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser und gewinnt aus dem filtrirten indigweisshaltigen Extract den Indigo wie nach dem ersten Verfahren durch Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Luft meist unter Zusatz von Kalk. Die getrockneten Blätter liefern im Maximum 2 Proc. Indigo.

Der chemische Vorgang bei der Gewinnung des Indigos beruht auf einer Zersetzung eines in den Blättern der Pflanzen fertig gebildeten Glucosids, von seinem Entdecker E. Schunck Indican¹⁾ genannt. Man erhält diesen interessanten Körper in annähernd reinem Zustande nach folgendem Verfahren.

Die getrockneten und gepulverten Blätter werden in der Kälte mit Alkohol ausgezogen und der dunkelgrüne Extract bei niedriger Temperatur (10⁰) in einem besonders construirten Apparate verdunstet. Der braune wässrige Rückstand wird von grünen Fettmassen abfiltrirt, mit frisch gefälltem Kupferoxyd digerirt, filtrirt, und nach Entfernung des gelösten Kupfers durch Schwefelwasserstoff bei niedriger Temperatur verdunstet. Der zurückbleibende dunkelbraune Syrup wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, der Extract mit dem doppelten Volum Aether versetzt, und nach mehrstündigem Stehen filtrirt und verdunstet. Es hinterbleibt Indican noch mit etwas Fett gemengt als hellbrauner Syrup, der nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser, dem es einen bitteren Geschmack ertheilt, mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen schwefelgelben Niederschlag, die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Aus der Analyse dieses Niederschlages berechnet Schunck die Zusammensetzung des Indicans zu $C_{26}H_{31}NO_{17}$. Das Indican ist ein ausserordentlich zersetzlicher Körper. Bereits beim Verdunsten der wässrigen Lösung in der Kälte verändert sich ein Theil und beim Erwärmen, sowie bei Einwirkung von Säuren erleidet es eine vollständige Zersetzung. Von den mannigfach hierbei auftretenden Spaltungsproducten sind besonders diejenigen hervorzuheben, die bei der Einwirkung von Säuren auf Indican entstehen: Indigblau, Indirubin und Indigluclin.

Bei der Zersetzung des Indican ($2C_{26}H_{31}NO_{17}$), die bei Verarbeitung kleiner frisch dargestellter Mengen und bei Anwendung von Oxalsäure fast ganz glatt vor sich zu gehen scheint, bildet sich unter Aufnahme von H_2O : Indigblau ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) und Indigluclin ($6C_6H_{10}O_6$).

Das hierbei auftretende Indigblau besitzt alle Eigenschaften des durch Gähren aus den Pflanzen erhaltenen.

Das mit Indigblau isomere Indirubin bildet sich hauptsächlich wenn die Indicanlösung bereits längere Zeit gestanden hat oder vor der Zersetzung einmal gekocht wird, und stellt vielleicht das Spaltungsproduct eines schon zersetzten Indicans (s. unten Indicanin) dar. Es ist identisch²⁾ mit dem bei der Reduction des Isatinchlorids neben Indigblau auftretenden (früher Indigpurpurin) genannten Körper (s. Indigblau S. 769). Auch das von Berzelius aus käuflichem Indigo isolirte Indigroth scheint als Hauptbestandtheil Indirubin zu enthalten.

Das Indigluclin $C_6H_{10}O_6$ ist in den wässrigen von Indigblau und Indirubin abfiltrirten Mutterlaugen enthalten, und kann daraus nach Entfernung der Säure durch Fällen mit Bleiacetat und Ammoniak und Zersetzen des entstehenden Niederschlages mit Schwefelwasserstoff als blassgelber Syrup isolirt werden. Es besitzt einen süsslichen Geschmack und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether ausgefällt.

Neben Indigblau, Indirubin und Indigluclin bilden sich als Nebenproducte in

Indigo: ¹⁾ E. Schunck, Phil. Mag. [4] 10, p. 73; 15, p. 29; 117, p. 283; Jahresber. 1855, S. 660 ff.; 1858, S. 465. — ²⁾ E. Schunck, Chem. Soc. J. 201, p. 528. —

³⁾ C. Ullgren, Ann. Ch. Pharm. 136, S. 96. — ⁴⁾ Nähere Angaben hierüber sowie über die Anwendung des Indigos in der Technik betreffenden Details s. Handb. d. chem. Technol. 5, S. 150; Wurtz, Dictionnaire de chim. 3, p. 90; Grace-Calvert, Dying and Calico-printing. — ⁵⁾ Lehrb. 3, S. 685.

größerer oder geringerer Menge stets noch eine Reihe von anderen Körpern. Beim Behandeln des durch Einwirkung von Säuren auf Indican entstehenden Niederschlags mit verdünnter Natronlauge erhält man eine Lösung, aus der Salzsäure dunkelbraune Flocken ausfällt. Beim Ausziehen mit alkoholischem Ammoniak hinterbleibt dunkelbraunes in Wasser und Alkohol unlösliches Indihummi $C_{10}H_9NO_3$ (?), aus der Lösung fällt Essigsäure Indifuscin (und Indifuscon) als dunkel rothbraunes Pulver, während ein dunkelbraunes Harz Indiretin gelöst bleibt. Der nach dem Ausziehen mit Natronlauge zurückbleibende blaupurpurne Rückstand enthält ausser Indigblau und Indirubin noch einen rothgelben harzartigen Körper, Indifulvin. Keine dieser Substanzen mit Ausnahme des Indigblaus und Indirubins trägt den Charakter einer einheitlichen chemischen Verbindung. Ueber ihre näheren Eigenschaften sei deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen ¹⁾.

In der Mutterlauge von Indigblau ist neben Indigluclin in geringer Menge noch Leucin enthalten; beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ausserdem daraus noch Ameisensäure, Essigsäure, vielleicht auch etwas Propionsäure.

Die Zersetzungsproducte des Indicans durch Einwirkung von Alkalien und beim Kochen der wässrigen Lösung sind sehr zahlreich. Als erstes Spaltungsproduct tritt beim Behandeln von Indican mit Barytwasser in der Kälte ein indicanähnlicher Körper auf, der sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in Indirubin in Indigluclid zu spalten scheint, Indicanin. Bei fortgesetzter Einwirkung oder beim Kochen der wässrigen Lösung entstehen eine Reihe von anderen amorphen Substanzen: Oxindicanin, Oxindicasin, Indicasin und Indiretin. Die charakteristischen Eigenschaften einheitlicher chemischer Verbindungen fehlen auch hier vollständig.

Verschieden vom Pflanzenindican, aber längere Zeit für identisch damit gehalten, ist ein Körper, dessen Zersetzung durch Gährung oder Säuren die Ursache der Indigoabscheidung in einigen thierischen Secreten vor allem im Harn der Pflanzenfresser ist. Nach neueren Untersuchungen ist derselbe eine gepaarte Schwefelsäureverbindung, die bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel Indigblau abspaltet (s. Indol S. 786).

Bestandtheile des rohen Indigos.

Neben wechselnden Mengen (20 bis 90 Proc.) Indigblau, dem färbenden Bestandtheil der käuflichen Indigos, enthält derselbe eine Reihe von Verunreinigungen, die theils absichtlich als Verfälschung wie Erde, Asche, Kalk, Kreide, Stärke, Berlinerblau etc. zugesetzt werden, theils von der Darstellung her stammen und aus organischen Substanzen bestehen, die sich aus dem Pflanzensaft mit niederschlagen oder von Zersetzung des Indicans herrühren. Neben einer gewissen Menge hygroskopischen Wassers (circa 3 bis 6 Proc.) und anorganischer Salze (ca. 3 bis 20 Proc.) findet man daher auch in unverfälschtem Indigo eine Anzahl brauner oder rother organischer Körper von unbekannter Zusammensetzung, die sich durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln vom Indigblau trennen lassen. Berzelius ⁶⁾ giebt hauptsächlich drei Körper als Verunreinigungen des käuflichen Indigos an: Eine leimartige Substanz, die sich durch verdünnte Säuren extrahiren lässt, Indigleim; dunkelbraunes amorphes in Alkalien lösliches Indigbraun; und Indigroth, das nach dem Behandeln mit Säuren und Alkalien zurückbleibt und durch Alkohol, in dem es sich ziemlich schwer mit dunkelrother Farbe löst, vom Indigblau getrennt werden kann. Keine dieser Substanzen kann als einheitliche Verbindung betrachtet werden.

Die relative Menge dieser Verunreinigungen bestimmt wesentlich den Werth und das Aussehen des käuflichen Indigo. Die an Indigotin reicheren Sorten haben im allgemeinen ein geringeres specif. Gewicht und zeigen auf der Bruchfläche ein rein blaues mattes fein erdiges Aussehen; sie erhalten erst beim Reiben mit einem glatten Gegenstande einen metallähnlichen mehr gold- als kupferartigen Schimmer, während stärker verunreinigte Sorten schon auf der Bruchfläche, die immer mehr oder weniger deutlich violett gefärbt ist, einen kupferartigen Schimmer besitzen (gefeuerter Indigo). Die Wichtigkeit, die eine genaue Bestimmung des Indigotins im rohen Indigo wegen seiner Verwendung in der Färberei besitzt, hat eine grosse Anzahl von Bestimmungsmethoden hervorgerufen, von denen hier nur die wichtigsten angeführt werden können. Diese lassen sich in vier verschiedene Klassen ordnen. Die genaueste wegen ihrer Umständlichkeit indessen kaum angewandte Bestimmungsmethode des Indigotins beruht auf seiner Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Durch successives Auskochen mit Kalilauge und Essigsäure erhält man als Rückstand nahezu chemisch reines Indigotin.

Nach einer zweiten vielfach modificirten colorimetrischen Methode bestimmt man den Indigotingehalt einer Indigosorte durch Lösen in Schwefelsäure und Vergleichen einer Probe mit einer bekannten Lösung von reinem Indigotin in Schwefelsäure durch Verdünnen gleicher Volume in graduirten Gefäßen bis zu derselben Farbenintensität. Aus der Menge des zugesetzten Wassers berechnet sich leicht der Indigotingehalt der untersuchten Probe. Wegen der mannigfachen die Farbe des Indigotins verdeckenden oder verändernden Bestandtheile des rohen Indigos giebt diese Methode jedoch meist sehr unsichere Resultate.

Eine dritte beruht auf einer vollständigen oder partiellen Zerstörung des Indigblaus durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung. Als Oxydationsmittel sind vorgeschlagen: Chlorwasser (Berzelius), Chlorkalk (Chevreul), chloresaures Kali und Salzsäure (Bolley), saures chromsaures Kali und Schwefelsäure (Penny), Kaliumpermanganat (Lefort), rothes Blutlaugensalz (Ullgren). Die Ausführung dieses Verfahrens besteht darin, dass man eine bestimmte Menge Indigo in concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in der Wärme löst und zu der auf ein bestimmtes Volum verdünnten Lösung eine titrirte Lösung des Oxydationsmittels bis zum Verschwinden der blauen Farbe hinzugebt. Aus einem Vergleich der angewandten Titirflüssigkeit mit der zur Entfärbung einer reinen Indigotinslösung von bekanntem Gehalt nothwendigen Menge er giebt sich der Indigotingehalt der untersuchten Lösung. Man erhält indessen auch nach diesen Methoden häufig sehr ungenaue meist zu hohe Werthe, namentlich weil die angewandten Oxydationsmittel ausser auf Indigblau auch auf die verunreinigenden Bestandtheile einwirken. Genauere und mit den Reductionsbestimmungen übereinstimmende Resultate erhielt Ullgren³⁾ nach dieser Methode bei Anwendung von rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung als Oxydationsmittel.

Eine vierte Klasse von Bestimmungsmethoden gründet sich auf die Ueberführung des Indigblaus durch Reductionsmittel in Indigweiss, das bei Gegenwart von Alkali in Lösung geht und so von den Verunreinigungen getrennt werden kann. Als Reductionsmittel wendet man hauptsächlich Traubenzucker und Kali in alkoholischer Lösung (Fritzsche), oder Eisenvitriol und Aetznatron an. Man digerirt die zu untersuchende Probe in einer verschlossenen Flasche unter Luftabschluss bei gelinder Wärme und bestimmt nach dem Absitzen in einem abgemessenen Theil der klaren indigweisshaltigen Flüssigkeit den Indigotingehalt durch Oxydation derselben. Beim Stehen an der Luft setzt sich Indigblau in reinem Zustande ab, das nach dem Auswaschen und Trocknen direct gewogen wird.

Andere Modificationen dieses Verfahrens beruhen auf der stark reducirenden Wirkung des Indigweiss: auf der Absorption eines abgemessenen Volums Sauerstoff durch die reducirte Indiglösung, auf der Reduction einer bestimmten Menge Eisenoxydlösung und nachheriger Titration des gebildeten Eisenoxyduls, oder auf einer directen Titration einer schwefelsauren Indiglösung mit Zinnchlorür oder hydroschwefliger Säure.

Man erhält jedoch auch nach diesem Verfahren stets ein zu niedriges Resultat, wie eine Prüfung desselben an reinem Indigotin ergab. Der Verlust beträgt nach Ullgren³⁾ bei den beiden ersten Methoden (Fritzsche u. Berzelius) ziemlich constant circa 13 Proc. an Indigotin, die eine zu weit gehende Reduction zu erleiden scheinen. Uebereinstimmende und zuverlässige Werthe erhielt Ullgren überhaupt nur bei Anwendung dieser beiden, sowie der Titrationmethode mittelst rothem Blutlaugensalz, ein Resultat, zu dem auch Erdmann und Fritzsche bei einer vergleichenden Prüfung verschiedener Bestimmungsmethoden kamen.

Die Anwendung des Indigos zum Färben von Geweben erfordert eine vorherige Ueberführung desselben in einen gelösten Zustand. Man erreicht dies nach zwei verschiedenen Methoden. Die erste beruht auf einer Ueberführung des Indigos durch Reduction in Indigweiss, das in alkalischer Lösung von der Faser aufgenommen wird und sich bei nachheriger Oxydation an der Luft als unlösliches Indigblau auf derselben niederschlägt. Die zweite besteht in einer Ueberführung des Indigos mittelst Schwefelsäure in Wasser lösliche Phoenicin- oder Indigblauschwefelsäure, welche als solche direct von der Faser fixirt wird.

Das erste bei weitem ältere Verfahren führt den Namen Indigküpe nach dem Gefäß (Küpe), in welchem die Auflösung vorgenommen wird. Je nach der Natur des Reductionsmittels oder der Temperatur, bei welcher die Reduction vollzogen wird, unterscheidet man verschiedene Arten von Indigküpen. Bei der sog. kalten Vitriolküpe (*cuve à froid, blue vat*), die zum Färben von Baumwollen- oder Leinenstoffen sowie beim Zeugdruck eine sehr allgemeine Anwendung findet, wird fein gepulverter Indigo mit gelöschtem Kalk, kupferfreiem Eisenvitriol (durchschnittlich circa 3 Thle. Kalk und 2 Thle. Eisenvitriol auf 1 Thl. Indigo) und Wasser reducirt. Man vollzieht die Reduction entweder in der Küpe selbst mit

einer grösseren Menge Wasser oder in einem besonderem Gefässe mit wenig Wasser häufig bei gelinder Wärme, und verdünnt das reducirte Gemisch (den Ansatz) in der Kùpe mit der nöthigen Menge Wasser. Nach dem Absitzen der Flüssigkeit entfernt man die auf der Oberfläche der Kùpe ausgeschiedene schillernde Haut von Indigblau (die sog. Blume) und taucht die zu färbenden Gewebe direct in die klare indigweisshaltige Flüssigkeit, die man nach der gewünschten Intensität der Färbung ein- oder mehreremal, längere oder kürzere Zeit darauf einwirken lässt. Statt des Eisenvitriols wird in neuerer Zeit auch vielfach fein vertheiltes Eisen oder Zink als Reductionsmittel angewendet.

Bei zwei anderen Arten der Indigkùpe, der sogenannten Operment- und der Zinnkùpe, benutzt man die reducirende Wirkung von Arsentrisulfid resp. von Zinnoxydulsalz und Alkali (Potasche) zum Lösen des Indigos. Beide finden in geringerem Maasse hauptsächlich beim Kattundruck Anwendung.

Von den warmen Kùpen ist die Waidkùpe die wichtigste und am häufigsten angewandte. Die Reduction wird hier durch gewisse in Gährung übergehende Bestandtheile des Waid bewirkt. Man erwärmt den Indigo mit dem 10- bis 15-fachen Waid, etwas Krapp, Kleie und viel Wasser (200 bis 500 Thle.) längere Zeit auf 80° unter allmählichem Zusatz von etwas gelöschtem Kalk, ohne den der Indigo leicht durch eine faulige Gährung des Waid zu weit reducirt wird und die Kùpe „durchgeht“.

An Stelle des Waid wendet man neuerdings mit Vortheil auch Runkelrüben an (Leuchs), welche durch ihren Pectingehalt, den sie an kochende Sodälösung als Pectinsäure abgeben, eine Kùpenbildung hervorbringen. Eine fernere Modification der Waidkùpe ist die sogenannte indische — oder Potaschekùpe, bei der Krapp und Kleie die Stelle von Waid vertreten, während der Kalk durch Potasche ersetzt wird. Auch in Gährung übergegangener Urin wird bisweilen als reducirendes Agens zur Kùpenbildung angewandt.

Die zweite Methode der Indigofärberei, die sog. Sächsischblau-Färberei, gründet sich auf die Eigenschaft der Indigblauschwefelsäuren, aus wässriger Lösung direct von der Faser fixirt zu werden. Man verwendet hauptsächlich zum Färben die Indigblauschwefelsäure (s. S. 773), weniger die Phönicinschwefelsäure (s. S. 773), welche letztere eine mehr röthliche oder violette Nuance besitzt. Die Indigblauschwefelsäure wird im Grossen dargestellt durch Lösen von fein gepulvertem (womöglich etwas gereinigtem) Indigo in rauchender Schwefelsäure von 1,87 spec. Gewicht und Digeriren der Lösung bei gelinder Wärme während einiger Tage. Man löst hierauf das Product in viel Wasser und fällt die gelöste Indigblauschwefelsäure durch überschüssige Kochsalzlösung als Natronsalz.

Ausgewaschen und abgepresst resp. durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Aussalzen gereinigt, kommt dasselbe als Indigcarmin, lösliches Indigblau, Sächsisch-Blau in den Handel und wird in dieser Form fast ausschliesslich an Stelle der früher verwendeten sogenannten Indigsolution, d. h. einer verdünnten Lösung von Indigo in Schwefelsäure, zum Färben namentlich von Wolle angewandt.

*Frd.**

Indigo, reducirter s. S. 776.

Indigoäther syn. Nitrosalicylsäure-Aether s. unter Salicylsäure.

Indigogen syn. Indigweiss s. S. 776.

Indigogerbstoff, zu den künstlichen Gerbstoffen gehörendes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo (s. Bd. III, S. 369).

Indigosäure syn. Nitrosalicylsäure s. Salicylsäure.

Indigotin syn. Indigweiss (s. S. 769) und Indigblau (s. S. 776).

Indigotinsäure syn. Nitrosalicylsäure.

Indigopurpur, Indigopurpurinschwefelsäure syn. Phönicinschwefelsäure s. S. 773.

Indigopurpurin, Indigroth s. unter Indigo (S. 778).

Indigroth von Berzelius s. S. 778.

Indigsalpetersäure syn. Nitrosalicylsäure s. Salicylsäure.

Indigschwefelsäure, Indigblauschwefelsäure s. S. 773.

Indigsolution ist die Lösung von Indigo in Schwefelsäure, welche mit Wasser verdünnt als Indigtinctur als Reagens verwendet wird.

Indigunterschweifelsäure s. S. 775.

Indigweiss s. S. 776.

Indihumin s. unter Indigo (S. 779).

Indikolith, Indigolith ist dunkelblauer Turmalin.

Indin, Indinschwefelsäure s. unter Isatin (S. 830 u. 831).

Indiretin s. unter Isatin (S. 827).

Indirubin s. unter Indigo (S. 778 u. 779).

Indischgelb, *Jaune indien* s. unter Euxanthinsäure (Bd. III, S. 174).

Indischroth. Unter diesem Namen wird namentlich in England ein aus Bengalen kommendes reiches Eisenerz verwendet, dessen Farbe von Rothbraun ins Purpurne geht. Rowney*) fand in einem solchen aus dem persischen Golf stammenden ein dunkelrothes Pulver von 3,843 spec. Gew. bildenden und als Farbmateriale verwendeten Eisenerz neben 1,6 Wasser: 13,6 in Salzsäure lösliche und 85,1 darin unlösliche Bestandtheile. In Salzsäure löst sich ein wenig Eisenoxyd und Thonerde, Carbonat und Sulfat von Kalk und Magnesia; der in Salzsäure unlösliche Theil des Minerals enthält neben 30,2 Kieselsäure, 52,6 Eisenoxyd etwa 1,5 Thonerde, und entspricht nahe der Formel $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$. *Fg.*

Indisin syn. Mauvein s. Bd. I, S. 628.

Indium. Ein zu der Eisengruppe gehörendes Metall, von Reich u. Richter¹⁾ 1863 entdeckt. Symbol In. Atomgewicht 113,4.

Indium ist ein vierwerthiges Metall wie Eisen, von Richter²⁾, später von Winckler³⁾ untersucht. Es findet sich, jedoch nur in geringer Menge (weniger als 0,1 Proc.), in den Freiburger Zinkerzen und im Zink daraus, in welchem es zuerst entdeckt wurde; es ist dann weiter nachgewiesen in Galmei aus Italien⁴⁾, in Blende von Durham⁵⁾ (England) und aus Böhmen⁶⁾, in zinkischen Erzen von Nordamerika⁷⁾, im Ofenrauch von Zinkröstöfen⁸⁾, im Zinkgrau (Winckler) und im Wolframerz (Hoppe-Seyler⁹⁾). Indium gehört bis jetzt zu den seltensten Metallen, denn es findet sich nicht häufig, und in den genannten Erzen und Mineralien immer nur in geringer Menge, 0,0001 und weniger. 1 g Indium wird mit mehr als 20 Mark berechnet.

Das Indium bleibt beim Lösen von Zink in einer ungenügenden Menge Säure im Rückstande; man löst daher Zink in einer unzureichenden Menge Salzsäure und digerirt die Lösung mit dem ungelösten Zink; der graue schwammige Rückstand, der neben Blei, Kupfer, Eisen u. s. w. alles Indium enthält, wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung von Blei mit Schwefelsäure behandelt, dann in das stark verdünnte nur schwach saure Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch neben Blei, Kupfer u. s. w. auch das Indium und etwas Zink niederfällt; die Schwefelmetalle werden mit Salzsäure erhitzt und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der Niederschlag nochmals in Säure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt; das so dargestellte Indiumoxyd ist aber noch eisenhaltend²⁾. Um aus dem beim Auflösen von metallischem Zink in einer unzureichenden Menge Schwefelsäure bleibenden grauen Rückstande Indium darzustellen, wird dieser mit Schwefelsäurehydrat angerührt, damit bis zur Trockne erhitzt, dann schwach geglüht, mit Wasser ausgekocht und mit überschüssigem Ammoniak gefällt, wobei wieder eisenhaltendes Indiumoxyd erhalten wird.

Aus Ofenrauch stellt Böttger⁸⁾ Indium dar, indem er die Lösung in Salzsäure mit Zinkmetall einige Zeit digerirt, und die gefällten Metalle nach dem Auswaschen mit einer concentrirten Oxalsäurelösung $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, und dann mit einer grossen Menge Wasser verdünnt und filtrirt; die Lösung enthält hauptsächlich Cadmium, Thallium und Indium; sie wird mit überschüssigem Ammoniak in der Hitze gefällt, und der gallertartige Niederschlag mit wässrigem Ammoniak ausgekocht und ausgewaschen, wobei eisenhaltendes Indiumoxyd bleibt. Zur Dar-

*) Pharm. Centralbl. 1855, S. 878.

Indium: ¹⁾ J. pr. Chem. 89, S. 441; 90, S. 175; 92, S. 480. — ²⁾ Chem. Centr. 1868, S. 95. — ³⁾ J. pr. Chem. 94, S. 1; 95, S. 414; 98, S. 344; 102, S. 273. — ⁴⁾ Denegri, Dt. chem. Ges. 1878, S. 1249. — ⁵⁾ Flight, Ebend. 1877, S. 2054. — ⁶⁾ Kachler, J. pr. Chem. 96, S. 447. — ⁷⁾ Tanner, Jahresber. 1874, S. 1227. — ⁸⁾ Böttger, J. pr. Chem. 98, S. 26. — ⁹⁾ Ann. Ch. Pharm. 140, S. 247. — ¹⁰⁾ Chem. Centr. 1870, S. 758. — ¹¹⁾ R. E. Meyer, Das Indium. Leipzig 1868; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 241; Ann. Ch. Pharm. 150, S. 137. — ¹²⁾ Ann. Ch. Pharm. 158, S. 372. — ¹³⁾ Dingl. pol. J. 193, S. 487.

stellung von Indium direct aus Blende wird diese bei schwacher Glühhitze möglichst vollständig geröstet; das Röstgut wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung mit Zink behandelt, wodurch besonders bei Siedhitze alles Indium neben Cadmium, Kupfer u. s. w. gefällt wird; die gefällten Metalle werden mit Schwefelsäurehydrat gemengt, und nach längerem Stehen damit erhitzt, um die überschüssige Säure grösstentheils zu verjagen, worauf der Rückstand mit Wasser ausgekocht und mit überschüssigem Ammoniak das Indiumoxydhydrat gefällt wird ¹⁾.

Stolba ¹⁰⁾ mengt die gepulverte Blende mit Gyps, röstet das Gemenge, behandelt die Masse dann mit Säure, und fällt die Lösung mit metallischem Zink; der Niederschlag, welcher alles Indium neben Kupfer, Cadmium u. s. w. enthält, wird dann wie angegeben behandelt.

Das nach einer der Methoden erhaltene Indiumoxyd enthält immer noch Eisenoxyd; um es davon zu reinigen, sind verschiedene Methoden vorgeschlagen. Das unreine Indiumoxyd wird in Salzsäure gelöst mit schwefeliger Säure zur Reduction des Eisenoxys behandelt, und bei Abschluss von Luft durch kohlen sauren Baryt das reine Indiumoxyd gefällt ³⁾.

Oder man verdampft die Lösung des unreinen Oxyds in Salzsäure nach Zusatz einer äquivalenten Menge Chlornatrium zur Trockne, löst in Wasser und fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, wobei das meiste Indium niederschlägt; die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird nochmals zur Trockne abgedampft, dann wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch noch mehr Schwefelindium gefällt wird. Das Schwefelmetall wird in Salzsäure gelöst und nach Erhitzen mit Ammoniak gefällt ³⁾.

Indiumoxyd, welches nur noch wenig Eisen enthält, wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit kohlen saurem Natron neutralisirt und dann mit Cyankalium versetzt bis zum Wiederauflösen des zuerst entstandenen Niederschlages; die Lösung wird mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt, wodurch das Indium als schweres amorphes Oxydhydrat gefällt wird, während das Eisen als Ferrocyankalium in Lösung bleibt. Das gefällte Indium wird nach dem Auswaschen in Schwefelsäure gelöst, wobei Bleisulfat zurückbleibt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, falls sich basisches Indiumsalz gebildet hat; die Lösung mit Ammoniak gefällt giebt reines Indiumoxydhydrat (Meyer ¹¹⁾).

Bayer ¹²⁾ löst das unreine Oxydhydrat in möglichst wenig Salzsäure, setzt dann überschüssiges saures schwefligsaures Natron zu, und kocht bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefeliger Säure; der krystallinische Niederschlag wird nach dem Auswaschen in wässriger schwefeliger Säure gelöst, das etwa zurückbleibende Bleisalz abfiltrirt und das Filtrat gekocht; der Niederschlag in verdünnter Säure gelöst und durch Ammoniak gefällt.

Um Indiummetall auf trockenem Wege darzustellen, wird das Oxyd mittelst Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, oder durch Natrium reducirt.

Beim Glühen des Oxyds mit Kohle erfolgt die Reduction bei lebhafter Glühhitze, wobei aber ein Theil des Metalles sich verflüchtigt. Beim Erhitzen des Oxyds in einer Porzellanröhre in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff und Erkaltenlassen des Rohres in einem Strome dieser Gase erhält man das Metall in kleinen silberglänzenden Kügelchen, die sich unter Cyankalium zusammenschmelzen lassen. Um Indiumoxyd mittelst Natrium zu reduciren, schichtet man in einem Porzellantiegel das trockne fein geriebene Oxyd mit zerschnittenem Natrium, bedeckt das Gemenge mit einer starken Schicht trocknen Chlornatriums, und erhitzt allmählig bis zum mässigen Rothglühen. Der so dargestellte Natrium haltende spröde Regulus wird zerkleinert in kaltes Wasser gebracht, um das Natrium zu oxydiren; er wird, sobald sich nicht mehr Wasserstoff entwickelt, mit Alkohol, dann mit Aether abgewaschen, darauf getrocknet und angewärmt in geschmolzenes kohlen saures Natron eingetragen, wo reines Metall erhalten wird ³⁾. Um auf nassem Wege das Metall zu erhalten, wird das Oxydhydrat, auch wenn es noch etwas Eisen und Blei enthält, in Salzsäure gelöst, und in die stark saure Lösung eine Zinkstange gestellt; das Indium setzt sich auf dem Zink als ein weisser compacter Ueberzug ab, der sich leicht ablösen, zusammendrücken und unter siedendem Oel zusammenschmelzen lässt (Rössler und Wolf ¹³⁾).

Indiummetall ist weiss und glänzend, dem Platin oder Zinn ähnlich; es ist nicht krystallinisch, weicher als Blei, leicht dehnbar, so dass es sich schon durch geringen Druck in Blech umwandeln lässt. Sein specif. Gewicht ist 7,2 bis 7,4; es nimmt durch Hämmern nicht zu; seine specif. Wärme = 0,057. Es verhält sich elektronegativer als Cadmium und Zink. Es schmilzt bei 176⁰, beim Erhitzen zeigt es sich schwerer flüchtig als Cadmium oder Zink. Das Metall behält an der Luft vollständig seinen Metallglanz; bis zum Schmelzen erhitzt oxydirt es sich nicht

merkbar; beim stärkeren Glühen an der Luft verbrennt es mit blauer Flamme unter Entwicklung von braunem Rauch zu gelbem Oxyd. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme und Bildung von weissem Rauch. Es verbindet sich beim Erhitzen direct mit Schwefel, mit Chlor, Brom u. s. w.

Indium löst sich in verdünnter Säure unter Wasserstoffentwicklung, das dabei sich entwickelnde Gas brennt mit violetter Farbe; beim längeren Stehen über Wasser scheidet sich ein graues Häutchen ab, wonach der Wasserstoff nicht mehr blaue Färbung beim Brennen zeigt. *Fg.*

Indiumbromid In_2Br_6 bildet sich leicht beim Erhitzen von Indium in Bromdampf. Es ist dem Chlorid sehr ähnlich, wie dieses krystallisirbar und flüchtig (Meyer).

Wird Indiumoxyd in Bromdampf erhitzt, so bildet sich ein weisses amorphes nicht flüchtiges Oxybromid, welches selbst beim Erhitzen durch Säuren oder Alkalien nicht zersetzt wird (Meyer). *Fg.*

Indiumchlorid In_2Cl_6 . Indium stark erhitzt verbrennt im Chlorgasstrom mit gelbgrünem Licht unter Bildung eines weissen Rauches, der sich zu Blättchen verdichtet. Zur Darstellung des Chlorids wird ein inniges wasserfreies Gemenge von Oxyd mit Kohle im Chlorstrom erhitzt; das gebildete Chlorid setzt sich dicht vor der erhitzten Stelle in weissen glänzenden voluminösen Blättchen ab, die sehr hygroskopisch und leicht zerfliesslich sind; das Chlorid krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung schwierig; wird die wässrige Lösung im Wasserbad verdampft, so verflüchtigt das Chlorid sich mit den Wasserdämpfen; wird die Lösung über freiem Feuer bei höherer Temperatur eingedampft, so bleibt unlösliches basisches Chlorid zurück. Das Chlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle und des Platins Doppelsalze (Meyer¹).

Das Ammoniumdoppelsalz $\text{In}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet kleine glänzende luftbeständige Krystalle, die leicht löslich sind.

Kaliumsalz $\text{In}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet dünne Tafeln, die sich beim Stehen in der Flüssigkeit allmählig in achtseitige Säulen umwandeln.

Das Lithium-Doppelsalz krystallisirt in leicht zerfliesslichen Nadeln.

Das Platin-Doppelsalz $\text{In}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{PtCl}_4 + 36\text{H}_2\text{O}$ bildet honiggelbe Prismen, die an der Luft bald zerfliessen; bei 100° verlieren sie die Hälfte des Krystallwassers (Nilson²).

Indiumjodid In_2J_6 bildet sich beim Erhitzen von Indium in Joddampf. Es ist gelb, schmilzt leicht zu einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Das Jodid ist sehr hygroskopisch; es lässt sich in einem Kohlensäurestrom destilliren (Meyer). *Fg.*

Indiumoxyde. Es existirt ein Monoxyd das Oxydul, und ein Trioxyd das Oxyd, von denen nur das letztere genauer bekannt ist.

Indiumoxydul InO bildet sich, wenn das Trioxyd in Wasserstoffgas auf etwa 300° erhitzt wird. Es ist ein schwarzes leichtes lockeres Pulver, heiss an die Luft gebracht oxydirt es sich zu Oxyd; es löst sich in verdünnten Säuren³).

Indiumoxyd In_2O_3 bildet sich beim Verbrennen des Metalles an der Luft, sowie beim Glühen des Hydrats, des kohlensauren oder salpetersauren Salzes. Das Oxyd ist strohgelb, beim Erhitzen wird es braun, beim Erkalten wieder gelb; es ist wenn nicht zu stark erhitzt ein mattes gelbes Pulver, wenn stärker erhitzt bildet es hornartige durchscheinende honiggelbe Massen. Es ist sehr schwer schmelzbar, durch Kohle oder Wasserstoff wird es leicht zu Metall reducirt.

Beim schwachen Erhitzen des Oxyds in Wasserstoffgas auf etwa 200° bildet sich ein blaues oder graues Oxyd In_7O_9 ; beim Erhitzen auf 230° bleibt grünes Oxyd In_4O_5 . Diese Oxyde nehmen beim Erhitzen an der Luft leicht wieder Sauerstoff auf und bilden das Trioxyd In_2O_3 .

Indiumhydroxyd $\text{In}_2(\text{OH})_6 = \text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird durch Fällen der Salze in der Kälte mit Ammoniak als voluminöser gallertartiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen weisse harte hornartige durchscheinende Massen bildet. Beim Fällen der kochenden Salzlösung mit Ammoniak scheidet sich das Hydrat als ein wenig voluminöser dichter und schwerer Niederschlag ab, der nach dem Trocknen weisse leicht zerreibliche Stücke bildet. Das Hydrat ist ganz unlöslich selbst in kochender und concentrirter Salmiaklösung. Es verliert bei schwachem Erhitzen das Hydratwasser, reines Oxyd zurücklassend.

Indiumchlorid: ¹) R. E. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 150, S. 144; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 242. — ²) Dt. chem. Ges. 1876, S. 1059.

Indiumoxydhydrat ist eine schwache Base, es bildet mit den Säuren Salze; der durch Fällen derselben mit Ammoniak erhaltene Niederschlag enthält Ammoniak in Verbindung.

Indiumoxydsalze bilden sich beim Lösen des Metalles in verdünnten Säuren, wobei sich Wasserstoff entwickelt; das Metall löst sich in der Kälte auch in Schwefelsäurehydrat unter Wasserstoffentwicklung, beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Die Salze werden auch durch Lösung des Oxyds und Oxydhydrats sowie durch Zersetzung des Carbonats, Acetats, Nitrats u. s. w. mittelst stärkerer Säuren dargestellt. Sie sind meistens farblos, in Wasser löslich, schwierig krystallisirbar und haben einen unangenehmen metallischen Geschmack.

Acetat. Aus einer Lösung von kalt gefälltem Oxydhydrat in Eisessig krystallisirt beim Verdampfen das Salz in weissen mikroskopischen Nadeln. Es ist leicht zersetzbar.

Carbonat wird durch Fällen mit kohlensaurem Alkali erhalten; es ist weiss, krystallinisch, unlöslich in Wasser, in kohlensaurem Kali oder Natron, löslich in kohlensaurem Ammoniak.

Chromat bleibt beim Verdampfen der Lösung des Oxyds in Chromsäure als gelber zäher Syrup zurück.

Nitrat. Das neutrale Salz ist schwierig krystallisirbar; beim Verdampfen einer sauren Lösung bilden sich säulenförmige oder nadelförmige Krystalle $(\text{NO}_3)_6 \text{In}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Oxalat $(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \text{In}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung; es ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich.

Sulfat $(\text{SO}_4)_3 \text{In}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Beim Verdampfen einer sauren Lösung zur Syrupsdicke bilden sich zuweilen Blättchen von der angegebenen Zusammensetzung.

$(\text{SO}_4)_3 \text{In}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bleibt beim Verdampfen der neutralen Lösung als amorphe gummiartige Masse zurück.

Das Sulfat ist sehr leicht zerfliesslich; beim Erhitzen über 200° geht alles Wasser fort; das wasserfreie Sulfat ist ein weisses in Wasser leicht lösliches Pulver. Das Sulfat bildet mit den Alkalisulfaten dem Thonerde-Alaun entsprechende Doppelsalze, die Indium-Alaune:

Indium-Ammoniumalaun $(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{In}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung leicht in regulären Octaëdern, die bei 16° sich in etwa $\frac{1}{2}$ Thl., bei 30° in etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Thl. Wasser lösen; das Salz ist unlöslich in Alkohol. Es schmilzt bei 36° in seinem Krystallwasser unter Abscheidung von wasserfreiem Salz.

Aus einer hinreichend concentrirten heissen Lösung krystallisirt bei 36° ein Doppelsalz mit 8 At. Krystallwasser.

Wird die verdünnte Lösung des Alauns längere Zeit im Kochen erhalten, so scheidet sich ein basisches Salz ab.

Kalium- und Natrium-Indiumalaun bilden beim Verdampfen der Lösungen kleine warzenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $= (\text{SO}_4)_4 \text{In}_2 \text{K}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [oder $(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{In}_2 \text{Na}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$]. Die verdünnten Lösungen dieser Doppelsalze scheiden beim Kochen basisches Salz ab. Das basische Kaliumsalz $(\text{SO}_4)_4 \cdot 3 \text{In}_2 \cdot \text{K}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ist ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure (Rössler*).

Sulfit $3 \text{SO}_3 \cdot \text{In}_2 \cdot \text{In}_2 \text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Kochen von Chlorindium mit saurem schwefligsauren Natron; es ist ein leichtes weisses krystallinisches Pulver, ganz unlöslich in Wasser; es löst sich leicht in verdünnten wässrigen Säuren; bei 100° verlieren die Krystalle 3 At. Wasser, bei 280° entwickelt es schweflige Säure (Bayer**).

Tartrat bildet sich beim Lösen des Oxydhydrats in Weinsäure; die Lösung wird beim Erhitzen trübe, beim Erkalten wieder klar; beim Abdampfen im Vacuum bleibt eine amorphe Gallerte. Ammoniak fällt die Lösung des Salzes weder kalt noch beim Erwärmen (Meyer).

Fy.

Indiumsulfid $\text{In}_2 \text{S}_3$ bildet sich beim Glühen des Metalles mit Schwefel unter Feuererscheinung. Zu seiner Darstellung glüht man ein Gemenge von Indiumoxyd mit Schwefel und kohlensaurem Natron, und laugt die erkaltete Masse mit Wasser aus; das Sulfid bleibt hier in gelben glänzenden, dem Musivgold ähnlichen Schüppchen zurück.

Auf nassem Wege wird das Sulfid erhalten durch Fällen einer neutralen oder sehr stark verdünnten schwach sauren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas; der

* J. pr. Chem. [2] 7, S. 14. — ** Ann. Ch. Pharm. 158, S. 375.

feuchte gelbe Niederschlag ist nach dem Auswaschen und Trocknen gelb oder gelbbraun.

Das Schwefelindium löst sich in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; beim Erhitzen an der Luft bildet sich Oxyd und schweflige Säure (Winckler).

Wird ein neutrales Indiumsals mit Schwefelammonium, oder eine ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich ein Hydrosulfid; er ist nach dem Auswaschen hellgelb; beim Trocknen wird er unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu gelbem Schwefelindium (Meyer). Fg.

Indiumverbindungen, Erkennung und Verhalten. Die Indiumsals sind in Wasser oder in Säuren löslich. Kaustisches Kali oder Natron fällen weisses Oxydhydrat, welches sich im Ueberschuss des Alkalis löst; die Lösung trübt sich bald, beim Erhitzen fällt alles Oxydhydrat sogleich nieder.

Ammoniak fällt das Indiumoxyd, ohne wenn überschüssig es zu lösen. Auf Zusatz von Salmiak zu der alkalischen Lösung scheidet das Oxyd sich sogleich ab. Weinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien.

Kohlensaure Alkalien fällen weisses Carbonat, das im Ueberschuss von kohlen-saurem Ammoniak sich in der Kälte löst, beim Erhitzen aber wieder abscheidet.

Kohlensaurer Baryt giebt einen voluminösen weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffgas fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen alles Metall als gelbes Sulfid; aus alkalischen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff das Metall als weisses Hydrosulfid. Das gefällte Schwefelindium löst sich nicht in farblosem Schwefelammonium; es löst sich beim Erwärmen in gelbem Schwefelammonium, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Schwefelkalium fällt aus saurer Lösung gelbes Sulfid, welches mit überschüssigem Schwefelkalium eine farblose Lösung giebt.

Phosphorsaures Kali bildet einen weissen voluminösen Niederschlag. Neutrales chromsaures Kali giebt einen gelben in Essigsäure löslichen Niederschlag; Ferrocyanalkium bringt eine weisse Fällung hervor. Oxalsäure und Oxalat bringen in concentrirten Lösungen einen krystallinischen Niederschlag hervor, fällen aber das Indium nicht vollständig.

Wird eine neutrale Lösung von Indiumsals mit Natronhyposulfit erhitzt, so bildet sich eine schwache Trübung, und beim längeren Kochen ein schleimiger Niederschlag, der Schwefel und basisches Sulfat enthält; das meiste Indium bleibt in Lösung. Aus saurer Lösung fällt Hyposulfit auch beim Kochen nur einen kleinen Theil des Indiums, der Niederschlag enthält auch Schwefelindium. Aus einer Lösung des Oxyds in Essigsäure fällt nach Zusatz von Hyposulfit bei anhaltendem Kochen alles Indium, hauptsächlich als basisches Sulfat (Winckler ¹).

Blausäure fällt essigsäures Indium leicht (Unterschied von Cadmium und Zink). Cyankalium giebt einen weissen Niederschlag, der sich im überschüssigen Cyankalium leicht löst; wird die verdünnte Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich alles Indium als Oxydhydrat ab. Aus den Lösungen der Indiumsals wird das Metall durch Zink vollständig gefällt.

Indiumsals für sich, oder mit Salzsäure befeuchtet in die nicht leuchtende Gasflamme gebracht, färben diese schön violettblau; die Salze zeigen im Spectrum eine intensiv indigblaue und eine schwächere violette Linie ²). Sie geben vor dem Löthrohre mit Soda in der inneren Flamme weisse sehr weiche Metallkugeln, welche in der äusseren Flamme einen hellgelben Beschlag geben. Nach Claydon und Heycock ³) wird beim Uebergang des Inductionsfunken zwischen Polen von Indium ein Indiumspectrum mit 16 Linien erhalten.

Vor dem Löthrohre erhitzt färbt Indiummetall die innere Flamme blau; beim stärkeren Erhitzen bildet sich dann auf der Kohle ein dunkelgelber Beschlag, der nach dem Erkalten hellgelb ist, und sich mit dem Löthrohr schwierig fortreiben lässt. Fg.

Indol C_8H_7N . Diese Verbindung, die zuerst von A. Baeyer ¹) durch Destillation von Oxindol über erhitzten Zinkstaub dargestellt wurde, bildet sich beim Erhitzen von fast allen Indigoderivaten mit Zinkstaub, am reichlichsten aus Oxindol und einem gelben Reductionsproduct des Indigblaus, das bei Einwirkung von Zinn

Indiumverbindungen: ¹) J. pr. Chem. 95, S. 415. — ²) Schrötter, J. pr. Chem. 95, S. 441; Winckler u. Wunder, Ebend. 102, S. 282. — ³) Phil. Mag. [2] 2, p. 387; Jahresber. d. Chem. 1876, S. 144.

Indol: ¹) A. Baeyer, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 7, S. 56. — ²) A. Baeyer u. Emmerling, Dt. chem. Ges. 1869, S. 679. — ³) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Ch. Pharm.

und Salzsäure entsteht. Man erhält es ferner^{2) 3)} auf synthetischem Wege aus Orthonitrozimmtsäure beim Erhitzen derselben mit (10 Thln.) Kali und etwas Eisenfeile; aus tertiären Anilin- und Orthotoluidinbasen beim Durchleiten derselben durch glühende Röhren⁷⁾; sowie beim Erhitzen von Retinindol¹²⁾, in geringer Menge auch beim Erhitzen von Leucolinsäure mit Glycerin bis zum Siedepunkt desselben⁴⁾; ferner beim Schmelzen von Carbostyryl mit Kali⁵⁾, und beim Destilliren von Anilin mit Aethylenbromid über Zink⁶⁾. In etwas grösserer Menge bildet es sich bei der Pankreasgährung von Eiweiss^{8) 9)}. Fertig gebildet findet es sich neben Skatol in den menschlichen Excrementen in sehr geringer Menge²³⁾.

Zur Darstellung von Indol¹⁾ aus Indigblau kocht man letzteres (nach vorherigem Ausziehen mit Alkohol) mit Zinn und Salzsäure, bis es sich vollständig in ein braun-gelbes Pulver verwandelt hat. Nach dem Auswaschen und Trocknen vermischt man es mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub und destillirt das Gemenge aus einer kupfernen Retorte. Das übergehende dickflüssige Oel wird zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem Destillat scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure harte Krystalle von Indol ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Aus Oxindol erhält man das Indol nach demselben Verfahren, jedoch genügt es wegen der grösseren Reinheit¹⁰⁾ des Destillats dasselbe nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Um Indol aus Anilinderivaten darzustellen, leitet man die Dämpfe von Diäthylorthotoluidin (in geringerer Menge erhält man Indol auch aus Aethyl-, Diäthyl-, Aethylmethyl-, Aethylacetylanilin und Dimethylorthotoluidin) möglichst schnell durch ein rothglühendes mit Bimsstein gefülltes Porzellanrohr. Das stark nach Blausäure riechende Destillat wird mit Natronlauge im Dampfstrom destillirt, bis mit angesäuertem Kaliumnitritlösung keine rothe Färbung mehr eintritt, worauf das übergegangene mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten ein Oel zurücklässt. Dasselbe wird mit verdünnter Salzsäure destillirt, das Destillat mit Kalilauge gekocht und schliesslich das so gereinigte Indol mit Ligroin extrahirt. Ein anderes Verfahren zur Reinigung des Indols besteht darin, das Destillat des Rohproducts mit Natronlauge, mit Aether auszuziehen, den ätherischen Auszug mit verdünnter Salzsäure zu schütteln und hierauf das ganze mit Ligroin zu extrahiren. Auf Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol scheiden sich hieraus rothe Nadeln von pikrinsaurem Indol ab, die mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt werden. Die Menge derselben beträgt ca. 13 Proc. des angewandten Orthotoluidins. Durch Zersetzen desselben mit Ammoniak, Destilliren im Dampfstrom oder Extrahiren mit Aether erhält man daraus Indol.

Zur Darstellung von Indol aus Albumin⁸⁾ erhitzt man 300 g in ca. 4½ Liter Wasser mit einem sorgfältig gereinigten Ochsenpankreas 60 bis 70 Stunden auf 40° bis 50°. Nach dem Coliren destillirt man die Flüssigkeit bis auf den vierten Theil ab, neutralisirt das filtrirte Destillat mit Kalkwasser und extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben bleibt Indol als röthlich gefärbtes allmählig krystallinisch erstarrendes Oel zurück, das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt ca. 0,5 Proc. des angewandten Albumins (Serum oder Hühneralbumin). Statt dessen lässt sich auch als billiges Ausgangsmaterial vorthellhaft wegen seines Eiweissgehaltes Pankreas allein verwenden¹⁸⁾. Auch frische Pferdeleber giebt mit Pankreas in Gährung versetzt eine ziemlich gute Ausbeute (0,12 Proc.) an Indol¹⁹⁾. Deutliche Spuren von Indol erhält man auch bei der Gährung von Fibrin unter Wasser²⁰⁾.

163, S. 121. — 4) J. Dewar, *Compt. rend.* 84, p. 611; *Chem. News* 23, p. 38. — 5) Th. M. Morgan, *Chem. News* 36, p. 269. — 6) U. Prudhomme, *Bull. soc. chim.* [2] 28, p. 558. — 7) A. Baeyer u. Caro, *Dt. chem. Ges.* 1877, S. 692, 1262. — 8) M. Nencki u. Tr. Frankiewicz, *Ebend.* 1875, S. 336. — 9) Dieselben, *Ebend.* 1875, S. 722. — 10) Engler u. Sanecke, *Ebend.* 1876, S. 1411. — 11) M. Nencki, *Ebend.* 1875, S. 1517. — 12) A. Baeyer, *Ebend.* 1879, S. 1309. — 13) M. Nencki, *Ebend.* 1875, S. 727. — 14) Ladenburg, *Ebend.* 1877, S. 1123. — 15) Baumann, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, S. 60; *Pfüger's Arch.* 13, S. 291. — 16) Baumann u. Brieger, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, S. 254. — 17) Baumann u. Tiemann, *Dt. chem. Ges.* 1879, S. 1098. — 18) Nencki, *Dt. chem. Ges.* 1877, S. 1032. — 19) Brieger, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, S. 141. — 20) Weil, *Ebend.* 1, S. 339. — 21) Hoppe-Seyler, *Arch. f. pathol. Anatom.* 27, S. 386; *Zeitschr. anal. Chem.* 1863, S. 454. — 22) Jaffé, *Zeitschr. anal. Chem.* 1872, S. 358; *Centralbl. f. med. Wiss.* 1872, S. 2. — 23) Brieger, *J. pr. Chem.* 17, S. 124. — 24) Stockvis, *Zeitschr. anal. Chem.* 1872, S. 112. — 25) E. Salkowski, *Dt. chem. Ges.* 1876, S. 138. — 26) Schunck, *Ebend.* — 27) Baumann u. Tiemann, *Dt. chem. Ges.* 1879, S. 1192. — 28) Baeyer, *Ebend.* 1879, S. 1600.

Das Indol bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 52° . Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen, aus Ligroin krystallisiert es in grossen atlasglänzenden Blättern. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht, beim Erkalten trübt sich die Lösung zuerst milchig durch Ausscheidung von Oeltropfen, später krystallisiren breite benzoësäureähnliche Blätter aus. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei 245° ¹¹⁾, verflüchtigt sich aber schon beim Stehen an der Luft ziemlich schnell. Im Vacuum veräst es unzersetzt. Bei 218° wurde seine Dampfdichte zu 4,45 (ber. für $C_8H_7N = 4,05$) gefunden¹¹⁾. Es besitzt einen lang anhaftenden Geruch, der etwas an Naphtylamin erinnert. Das Indol besitzt schwach basische Eigenschaften. Mit concentrirter Salzsäure bildet es eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, die durch Kochen mit Wasser und bei der Behandlung mit Alkalien wieder in die Componenten gespalten wird¹⁾. Verdünnte rothe rauchende Salpetersäure oder angesäuerte Kaliumnitritlösung erzeugen in einer wässrigen Lösung einen rothen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich in Alkohol unter allmählicher Zersetzung löst. In alkoholischer Lösung bilden sich bei Einwirkung von salpetriger Säure rothe Nadeln einer anderen nicht näher untersuchten Verbindung. Die wässrige Lösung oder die Dämpfe von Indol färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan intensiv kirschroth; die Farbe geht nach einiger Zeit in ein schmutziges Braunroth über. Brom wirkt auf Indol unter Bildung einer Tetrabromverbindung ein. Ozon oxydirt es unter Bildung geringer Mengen von Indigblau¹³⁾. Verdünnte Chromsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen voluminösen violettbraunen Niederschlag, der sich in Salzsäure mit violetter Farbe löst¹⁰⁾; Eisenchlorid eine graugrüne, in Anilin mit brauner Farbe lösliche Fällung¹⁴⁾.

Pikrinsaures Indol^{7) 12)} $C_8H_7N + C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Diese für Indol sehr charakteristische Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäurelösung in Benzol zu einer Lösung von Indol in Ligroin in langen dunkelrothen Nadeln aus, die in Ligroin fast unlöslich sind und aus Benzol umkrystallisiert werden können; durch Alkalien wird sie in die Componenten gespalten.

Acetylindol¹²⁾ $C_8H_6N \cdot C_2H_3O$. Erhitzt man Indol mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 180° bis 200° , so erhält man eine braune Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids auf Zusatz von Benzol Krystalle liefert. Aus Wasser umkrystallisiert stellen dieselben lange farblose Nadeln dar, die bei 182° bis 183° schmelzen und unzersetzt in vierseitigen abgestumpften Pyramiden sublimiren. Aus der Benzolmutterlauge scheiden sich Krystalle einer anderen nicht näher untersuchten Substanz aus, die bei ca. 146° schmilzt.

Nitrosoindol (?). Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man nach Nencki und Frankiewicz⁹⁾ das Destillat der Verdauungsflüssigkeit (s. oben) in Portionen von 200 bis 300 ccm mit 5 bis 8 ccm rother rauchender Salpetersäure, filtrirt den rothen Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen ab und trocknet im Vacuum. Zur Reinigung löst man ihn in möglichst wenig Alkohol, fällt mit Aether und trocknet über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}(NO)N_2 \cdot HNO_3$, zersetzt sich allmählich schon beim Trocknen im Vacuum, löst sich leicht mit rother Farbe unter Zersetzung in Alkohol und Alkalien, und ist in Wasser nahezu unlöslich. Beim Kochen damit wird kein Indol regenerirt. Das freie Nitrosoindol konnte daraus wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht isolirt werden. Durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhält man aus dieser rothen Verbindung gelbe glänzende Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung eines Hydrazoindols $C_{16}H_{13}N_3$ zeigt. Dasselbe ist sehr leicht zersetzlich und färbt sich schon beim Stehen an der Luft braun. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform. Bei ca. 140° schmilzt es zu einer blauen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Ammoniakentwicklung verkohlt. Von Säuren sowie von alkoholischem Kali wird es in einen nicht näher untersuchten Farbstoff übergeführt, der sich in verdünnten Säuren mit purpurrother, in alkoholischem Ammoniak mit tief blauer Farbe löst.

Indoxylschwefelsäure. Beim Durchgang durch den thierischen Organismus wird das Indol in eine eigenthümliche gepaarte Schwefelsäureverbindung übergeführt, welche in Form ihres Kalisalzes im Harn ausgeschieden wird und hier die Ursache der bei der Gährung oder beim Ansäuern desselben bisweilen auftretenden Indigoausscheidung bildet. Diese Verbindung, welche früher mit dem Pflanzenindican für identisch gehalten wurde²⁶⁾, ist erst in neuerer Zeit als hiervon verschieden erkannt¹⁵⁾ und isolirt worden¹⁶⁾. Sie scheint als constanter Bestandtheil im Harn der Herbivoren aufzutreten, findet sich aber wenn auch in sehr geringer

Menge stets in gesundem menschlichen Harn²¹⁾, in grösserer Menge bei verschiedenen Krankheiten und wird in demselben qualitativ wie quantitativ durch Zersetzen mit Salpetersäure²⁴⁾, besser durch Chlorkalklösung nach vorhergegangenem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure²²⁾ und durch Wägen des abgeschiedenen Indigblaus bestimmt. Da die Menge der in normalem Harn ausgeschiedenen Indoxylschwefelsäure bei Darmunterbindungen²²⁾ oder bei Eiweissnahrung²⁵⁾ zunimmt, scheint dieselbe von dem bei der Pankreasverdauung von Eiweiss im Darm gebildeten Indol herzuführen. Zu ihrer Darstellung benutzten Baumann und Brieger¹⁶⁾ den Harn eines Hundes, der in 5 Tagen ca. 18 g Indol bekommen hatte. Der Harn wurde bis zur Krystallisation eingedampft, die braunrothe Mutterlauge mit Alkohol ausgezogen und nach Entfernung verschiedener Salze mit Aether gefällt. Gereinigt stellt das so dargestellte Salz, aus heissem Alkohol krystallisirt, weisse Tafeln oder Blättchen dar, die sich sehr leicht in Wasser lösen¹⁷⁾. Es besitzt die Zusammensetzung $C_8H_6NSO_4 \cdot K$. Die freie Indoxylschwefelsäure lässt sich nicht darstellen. Auf Zusatz von Säuren zu der Lösung des Salzes scheidet sich neben wenig Indigo ein rother amorpher Körper aus. Nach vorherigem Zusatz eines Oxydationsmittels, am besten Eisenchlorid, zersetzt sich die Indoxylschwefelsäure beim Ansäuern glatt in Schwefelsäure und Indigblau, das auch beim trocknen Erhitzen in geringer Menge sublimirt. Von Alkalien wird sie selbst bei 170° nicht angegriffen. Bei Einwirkung von Brom bildet sich Tribromanilin. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Anthranilsäure²⁷⁾. Den Reactionen nach sowie auch nach der Analyse scheint die Identität der Indoxylschwefelsäure mit Indigweisschwefelsäure (s. Indig, S. 777) nicht ausgeschlossen²⁸⁾.

Frd.

Indolin von Schützenberger*) s. Indigblau (S. 777).

Indophan nennt Sommaruga**) ein Product, welches sich bei Einwirkung von Cyankalium auf eine ammoniakalische Lösung von Dinitronaphtol (s. d. A.) bildet.

Indophenin s. unter Isatin (S. 825).

Indoxylschwefelsäure s. S. 788.

Induction s. unter Elektrizität (Bd. II, S. 1191).

Indulin, Induline. Unter der Handelsbezeichnung: Sprit- oder wasserlösliches Indulin^{1) 2)}, Nigrin^{3) 4)}, Bengaline⁵⁾, *Indigo artificiel*⁶⁾, *Bleu-Noir* und *Gris-Coupiere*⁷⁾, *Blackley-Blue*⁸⁾ u. a. m. findet eine eigenthümliche Klasse blauer, violetter und schwarzer Anilinfarbstoffe ausgedehnte Verwendung in der Färberei und Druckerei, in der Tinten- und Lackfabrikation, und dient besonders als Ersatzmittel des Indigos, des Indigocarmins und der gerbstoffhaltigen Farbmaterien.

Die „spritlöslichen“ Induline u. s. w. sind die in Alkohol und zum Theil auch in Wasser löslichen Chlorhydrate oder Sulfate der in den genannten Farbstoffen enthaltenen Farbstoffbasen.

„Wasserlösliche“ Induline u. s. w. nennt man die Alkalisalze der aus den spritlöslichen Farbstoffen darstellbaren Sulfosäuren. Diese Farbstoffklasse entsteht bei der Einwirkung geeigneter wasserstoffziehender Mittel auf das Anilin. Anscheinend glatt ist ihre Bildung bei dem Erhitzen von Azoverbindungen mit Anilinsalzen, und namentlich mit dem Anilinchlorhydrat. Die Glieder dieser Farbstoffklasse, die man mit dem Namen ihres zuerst dargestellten Repräsentanten als „Induline“ bezeichnet, treten daher in einer grossen Reihe von Farbstoffreactionen auf, in denen die Bedingungen zum Entstehen von Azoverbindungen — Oxydation von Amidobasen, oder Reduktion von Nitro- und Nitrosokörpern — mit den Erfordernissen zur Umwandlung derselben in Indulinfarbstoffe — erhöhte Temperatur und Gegenwart von Anilinsalzen — zusammentreffen.

Die Indulinbildung erscheint demnach äusserlich als ein Condensationsvorgang zwischen Azokörpern und Aminen⁹⁾. Dass aber in der That die Azoverbindungen, und nicht vielmehr deren Reductions- und Spaltungsproducte — die Hydrazo- und

*) Chem. Centr. 1877, S. 613. — **) Ann. Ch. Pharm. 157, S. 342.

Indulin: 1) Wagner, Jahresber. chem. Techn. 1870, S. 586. — 2) Reimann, Färbezeitung 1870, S. 182; Jahresber. 1871, S. 1113. — 3) Wolff, Chem. News 39, p. 270. — 4) Reimann, Färbeztg. 1875, S. 92. — 5) Reimann, Ebend. 1874, S. 181. — 6) Reimann, Ebend. 1875, S. 81. — 7) Wurtz, Progrès de l'Industrie des matières colorantes artificielles (Paris, Masson) p. 61. — 8) Reimann, Färbeztg. 1879, S. 36. — 9) Witt, Dt. chem. Ges. 1877, S. 873. — 10) v. Dechend u. Wichelhaus, Ebend.

Paramidokörper — in das Spiel treten, ist noch nicht erwiesen. Ebenso wenig, ob nicht direct und mit Ausschluss aller Zwischenstadien, sich Anilinkmoleküle durch Wasserstoffentziehung zum Farbstoffmolekül vereinigen können. Das Auftreten von Azoverbindungen als Zwischenglieder der Reaction ist in manchen Fällen wahrscheinlich gemacht, aber namentlich bei der Einwirkung von Nitrobenzol¹⁰⁾ oder Arsensäure auf Anilin noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden. Zu berücksichtigen ist, dass auch Azokörper⁹⁾, und selbst Farbstoffe¹¹⁾¹²⁾ unter Umständen die Rolle wasserstoffentziehender Mittel übernehmen können. — Die violetten und blauen Induline sind Abkömmlinge des reinen Benzols¹³⁾. Die Salze sind blau, von geringem Krystallisationsvermögen und leicht dissociirbar; die Chlorhydrate sind, je nach der Darstellungsmethode, leicht-, schwer- oder unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit violetter oder blauer Farbe, unlöslich in Aether und Kohlenwasserstoffen. Die freien Basen sind gefärbt, dunkel violettbraun bis blau. Ihre Sulfosäuren sind im freien Zustande blau und je nach dem Sulfonierungsgrade unlöslich oder löslich in Wasser, die alkalischen Aufösungen derselben sind violett bis blau, und werden auch bei Alkaliüberschuss nicht farblos.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Induline mit blauer Farbe. Beim Verdünnen der Lösung zeigt sich kein auffallender Farbewechsel. Ebenso wenig tritt ein solcher bei der Einwirkung der schwefligen Säure, des Cyankaliums, des siedenden Anilins, der Alkyljodide auf die Basen oder deren Salze ein. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen zeigen weder Fluorescenz noch auffallende Absorptionsspectren¹⁴⁾.

Oxydationsmittel erzeugen Chinon¹⁴⁾; Reductionsmittel bewirken vorübergehende Entfärbung, bei Luftzutritt findet sofort Rückbildung des Farbstoffs statt¹⁵⁾.

Weder beständige Leukoverbindungen¹⁵⁾, noch Diazokörper, noch deren normale Umsetzungsproducte¹⁴⁾ haben sich bis jetzt beobachten lassen.

Von den Rosanilin- und Safraninfarbstoffen unterscheiden sich die Induline ausserdem durch die Abwesenheit der für jene so charakteristischen Schönheit¹⁵⁾, aber auch durch einen wesentlich höheren Grad von Beständigkeit gegen die Einwirkung von Luft und Licht¹⁴⁾.

- 1875, S. 1609. — ¹¹⁾ Indigo, vgl. Fol, Répert. Ch. appl. 1862, p. 181. — ¹²⁾ Witt, Dt. chem. Ges. 1879, S. 931. — ¹³⁾ Städeler, Bull. soc. chim. 1866, p. 218; Dingl. pol. J. 177, S. 395. — ¹⁴⁾ Caro, Unveröffentl. Unters. — ¹⁵⁾ Hofmann u. Geyger, Dt. chem. Ges. 1872, S. 472. — ¹⁶⁾ Girard u. Caventou, Bull. soc. chim. 30, p. 147. — ¹⁷⁾ Girard, de Laire u. Chapoteaut, Ann. Ch. Pharm. 142, S. 309. — ¹⁸⁾ Girard et de Laire, Traité des dérivés de la Houille (Paris, Masson) p. 500. — ¹⁹⁾ Witt, Dt. chem. Ges. 1879, S. 258. — ²⁰⁾ Nietzki, Ebend. 1876, S. 1168. — ²¹⁾ Girard u. Caventou, Bull. soc. chim. 29, p. 98. — ²²⁾ Caro u. Schraube, Dt. chem. Ges. 1877, S. 2230; P. Griess, Ebend. 1876, S. 627. — ²³⁾ Baeyer u. Caro, Ebend. 1874, S. 810. — ²⁴⁾ Liebermann, Ebend. 1874, S. 247, 1098. — ²⁵⁾ De Laire u. Girard, Engl. Pat. 1863, No. 717. — ²⁶⁾ Nietzki, Dt. chem. Ges. 1877, S. 667. — ²⁷⁾ Wolff, Chem. News 40, p. 4. — ²⁸⁾ Hofmann, Dt. chem. Ges. 1869, S. 412. — ²⁹⁾ Lecco, Ebend. 1874, S. 1290. — ³⁰⁾ Hofmann, Ebend. 1869, S. 374. — ³¹⁾ Kimich, Ebend. 1875, S. 1028. — ³²⁾ Witt, Ebend. 1877, S. 1309. — ³³⁾ Griess, Ebend. 1872, S. 202. — ³⁴⁾ Goppelsroeder, Bull. soc. ind. Mulh. 1877, p. 305. — ³⁵⁾ Béchamp, Compt. rend. 52, p. 538; Dingl. pol. J. 160, S. 140. — ³⁶⁾ Colemann, Engl. Pat. 1860, No. 1988; vgl. auch Schiff's Amidoazobenzolbildung, Ann. Ch. Pharm. 127, S. 346. — ³⁷⁾ Blockey, Engl. Pat. 1862, No. 2295. — ³⁸⁾ Lauth, Dingl. pol. J. 162, S. 57. — ³⁹⁾ Martin, Engl. Pat. 1861, No. 456. — ⁴⁰⁾ Dale u. Caro, Ebend. 1860, No. 1307. — ⁴¹⁾ Smith, Ebend. 1860, No. 1945. — ⁴²⁾ Mène, Chem. News 3, p. 198; Dingl. pol. J. 159, S. 465. — ⁴³⁾ Martius u. Griess, Zeitschr. Chem. 1866, S. 136. — ⁴⁴⁾ Dale u. Caro, Engl. Pat. 1863, No. 3307. — ⁴⁵⁾ Perkin u. Church, London Chem. Soc. Meeting, April 16, 1863 in Chem. News 7, p. 210 u. Ann. Ch. Pharm. 129, S. 104. — ⁴⁶⁾ Wanklyn, Zeitschr. Chem. 1867, S. 352. — ⁴⁷⁾ Laurent u. Castelholz, Engl. Pat. 1861, No. 3225. — ⁴⁸⁾ Bolley, Dingl. pol. J. 166, S. 239; 168, S. 61. — ⁴⁹⁾ Brüning, Dt. chem. Ges. 1873, S. 1072. — ⁵⁰⁾ Coupier, Brev. franç. 4. April 1863, No. 58085. — ⁵¹⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. 12, p. 645, 2. Juni, 9. Juni 1863. — ⁵²⁾ Coupier, Brev. franç. 5. April 1866, No. 71106. — ⁵³⁾ Coupier, Brev. d'addition franç. 30. Juli 1866, No. 71106. — ⁵⁴⁾ Schützenberger, Dingl. pol. J. 1869, 191, S. 479. — ⁵⁵⁾ Coupier, Brev. franç. 31. Juli 1866, No. 72445. — ⁵⁶⁾ Coupier, Brev. franç. 1867, No. 77854 u. Engl. Pat. (Clark) 1867, No. 3657. — ⁵⁷⁾ Wolff u. Betley, Engl. Pat. 1876, No. 44. — ⁵⁸⁾ Reimann, Färbztg. 1878, S. 137. — ⁵⁹⁾ Reimann, Ebend. 1874, S. 51; 1877, S. 252; 1878, S. 386. — ⁶⁰⁾ Reimann, Ebend. 1877, S. 289. — ⁶¹⁾ Wagner, Jahresber. 1873, S. 841. — ⁶²⁾ Dingl. pol. J. 216, S. 96.

Die Constitution dieser Farbstoffklasse ist noch unerforscht. Mit Sicherheit lässt sich nur behaupten, dass trotz vielfacher Analogie in der Bildungsweise keine Analogie in der Atomgruppierung der Induline und der Triphenylmethanfarbstoffe besteht.

Ebenso wenig gehören die Induline in die Klasse der Azofarbstoffe. Selbst die Existenz von Azogruppen ist bisher nicht mit Sicherheit in denselben nachgewiesen. Gegen die Annahme einer ausschliesslich auf Stickstoffbindung beruhenden Atomverkettenung der einzelnen Benzolreste spricht die Widerstandsfähigkeit dieser Farbstoffe gegen die spaltende Kraft reducirender Agentien. Weder durch Aneinanderreihung solcher Ketten²²⁾, noch durch Phenylirung des Amidoazobenzols¹⁹⁾ sind andere als normale Azoverbindungen von gelber Farbe erhalten worden, die nichts mit den Indulinen gemein haben.

Vermuthlich geht bei Einwirkung von Azokörpern auf Anilinsalze die Stickstoffbindung der ersteren ganz oder theilweise in die beständigere Kohlenstoff-Stickstoffbindung über, und vielleicht findet auch noch, namentlich bei höherer Temperatur, Diphenylbildung im Moleküle statt.

Für das Entstehen und den Farbstoffcharakter dieser blauen Farbstoffe scheint es wesentlich zu sein, dass die in denselben Benzolrest eingefügten Stickstoff- resp. Stickstoff- und Sauerstoffatome sich, relativ zu einander, in die Parastellung begeben können. Ist dieser Eintritt z. B. durch Chlor oder Methyl verwehrt, so findet keine Indulinbildung statt¹⁴⁾. Die Induline dürften demnach sich vielleicht als Derivate phenylirter Paraphenyldiamine erweisen. Die Versuche zur Aufstellung von Structurformeln²⁶⁾ können daher hier, als zur Zeit noch nicht gerechtfertigt, übergangen werden.

Die Zusammensetzung der Indulinfarbstoffe ist ebenfalls bis jetzt nur ungenügend bekannt, und nur in einigen Fällen mit Sicherheit ermittelt worden. In einer Reihe von Bildungsprocessen tritt eine Farbstoffbase von der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ ¹⁰⁾ ¹⁵⁾ und ein durch Ammoniakabspaltung gebildetes Derivat derselben $C_{18}H_{12}N_2$ ¹⁰⁾ auf. Das erstere ist identisch⁷⁾ ¹⁶⁾, oder vielleicht nur isomer¹⁵⁾ ¹⁸⁾ mit dem durch Oxydation des reinen Anilins dargestellten Violanilin¹⁷⁾ ¹⁸⁾, und isomer mit dem monophenylirten Amidoazobenzol¹⁹⁾.

Hierher gehörig ist auch wohl der durch Erhitzen von Anilinschwarz mit Anilin erhaltene blaue Farbstoff $C_{36}H_{33}N_5$ oder $C_{36}H_{31}N_5$ ²⁰⁾.

Analoge Farbstoffe bilden sich bei dem Ersatz des Anilins durch secundäre und tertiäre Basen. Aus Azoxybenzol und Diphenylamin entsteht Triphenylviolanilin $C_{36}H_{27}N_3$ ²¹⁾ und ein entsprechendes Violanilinderivat aus Azoxybenzol und Methyl-diphenylamin¹⁶⁾. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Azobenzol auf salzsaures Diphenylamin und Aethyl-diphenylamin eine andere Reihe von Farbstoffen¹⁶⁾. Im Anschluss hieran ist die Indulinbildung zu erwähnen, die beim Erhitzen des Anilinsalzes der Phenylamidoazobenzolsulfosäure eintritt¹⁹⁾.

Farbstoffe, die möglicher Weise in naher verwandtschaftlicher Beziehung zu den Indulinen stehen, bilden sich bei der Einwirkung von Azokörpern auf Phenole¹⁴⁾. Zu den basischen Farbstoffen zeigen sie denselben Gegensatz wie die Rosolsäuren zum Rosanilin. In Gegenwart von Säuren sind sie braunroth, in alkalischer Lösung blau. Durch ihr Verhalten schliessen sie sich den Phenolfarbstoffen an, welche durch Einwirkung der Nitroverbindungen²³⁾, oder der salpetrigen Säure²⁴⁾, oder durch gleichzeitige Oxydation von Paramidoverbindungen und Phenolen¹⁴⁾ entstehen.

Graue und schwarze Indulinfarbstoffe werden durch Erhitzen der Oxyazobenzole mit Anilinsalzen¹⁴⁾ sowie durch gemässigte Oxydation der violetten und blauen Farbstoffe¹⁴⁾ erhalten. Meistens verdanken die Handelsproducte indessen ihren schwarzen Farbenton der Beimischung gelber und brauner Zersetzungsproducte, welche aus den (durch Verwendung toluolhaltigen Benzols) gleichzeitig erzeugten Rosanilinkörpern durch destructives Erhitzen mit salzsaurem Anilin entstehen²⁵⁾.

Nigrosin, durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Arsensäure bis auf 230° dargestellt, hat nach Wolff²⁷⁾ die Formel $C_{36}H_{27}N_3$, und soll der Repräsentant einer besonderen Klasse — der Nigrosine — sein, welche aus dem gleich zusammengesetzten Triphenylviolanilin durch molekulare Umlagerung, beruhend auf Wanderung der Phenylgruppen im Molekül, entstehen.

Analoge Farbstoffbildungen, wie die des Indulins aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin, sind in der Toly-²⁶⁾ und Naphtylreihe²⁸⁾ ¹⁵⁾ ²⁹⁾ beobachtet worden. Die Zusammengehörigkeit der entstehenden violetten und rothen Farbstoffe und namentlich des Naphtalinroths³⁰⁾ ²⁸⁾ mit den Indulinen ist noch nicht unzweifelhaft festgestellt.

Nebenproducte. Selbst bei Anwendung reiner Benzolverbindungen ent-

stehen keine einheitlichen Producte. Zunächst fehlen nie die Anzeichen einer Wasserstoffübertragung auf die angewendeten Azoverbindungen. Aus Azobenzol wird Benzidin, aus Amidoazobenzol: Paraphenylendiamin, aus Oxyazobenzol: Paramidophenol u. s. w.

Ferner lassen sich bei Einwirkung von Azoverbindungen auf salzsaures Anilin in der ersten Reactionsphase, welche sich durch das Verschwinden der Gelbfärbung kennzeichnet, stets Glieder der eigenthümlichen von Baeyer³¹⁾ entdeckten Azopheninreihe nachweisen. Witt³²⁾ hat einen derartigen Körper $C_{36}H_{29}N_5$ isolirt. Beim Erhitzen über 200° gehen die Azophenine in violette Farbstoffe und schliesslich in prachtvoll fluorescirende Körper von höchst charakteristischem Spectralverhalten über. Dieselbe Umwandlung tritt beim Erhitzen ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure ein. Das Auftreten von Fluorescenz deutet daher auf hohe Schmelztemperatur bei der Indulinbildung, und ist zuerst bei den Einwirkungsproducten von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin von Städeler¹³⁾ beobachtet worden. Die Thatsache, dass beim Zusammenschmelzen von salzsaurem Orthophenylendiamin mit dem rubinrothen Oxydationsproduct desselben³³⁾ ein Körper dieser Klasse entsteht¹⁴⁾, macht die Annahme wahrscheinlich, dass neben der Indulinbildung eine Farbstoffcondensation in der Orthoreihe stattfindet.

Hierher gehörig ist auch wohl der durch Erhitzen von Anilinschwarz mit Kaliumbisulfat entstehende und für Naphtalinroth angesprochene fluorescirende Körper³⁴⁾.

Auch der den Indulinbasen anhaftende Geruch nach Cyanphenyl lässt sich wohl auf eine den Azopheninen eigenthümliche Zersetzung³¹⁾ zurückführen.

Eine andere Reihe von Nebenproducten, unter denen sich Glieder der Safranin-, der Rosanilin- und der Chrysanilinklasse erkennen lassen, tritt neben den Indulinen auf, wenn nicht ausschliesslich Derivate des reinen Benzols, sondern auch deren Homologen in den Farbstoffprocessen verwendet werden.

In den Oxydationsschmelzen (Arsensäure, Nitrobenzol, Azoxybenzol²¹⁾ begegnet man dem Fuchsin und dessen Begleitern. Bei gesteigerter Temperatur, unter der Einwirkung des Anilins und des salzsauren Anilins, lassen sich die bekannten Umwandlungen und Zersetzungen derselben erwarten. Safranine bilden sich besonders bei Anwendung der Amidoazoverbindungen³⁵⁾. Dieselben sind leicht veränderlich und gehen im ferneren Schmelzverlauf durch die Wirkung des Anilins³⁵⁾ und des salzsauren Anilins¹⁴⁾ in violette³⁵⁾ und blaue¹⁴⁾ bisher unerforschte Producte über.

Technische Darstellungsmethoden. Die Beobachtungen von Farbstoffen der Indulin- oder Violanilinklasse datiren von den ersten Anfängen der Anilinindustrie. Die glänzenden Entdeckungen von Mauve und Fuchsin lenkten frühzeitig die Aufmerksamkeit auf die Oxydationserscheinungen des Anilins. Kein Oxydationsmittel blieb unversucht. In zahllosen Fuchsinreactionen beobachtete man violett gefärbte Begleiter des Rosanilins; beim Erhitzen von Anilin mit Halogenen³⁵⁾, mit Antimon-, Wismuth-, Arsenchloriden³⁶⁾, mit Mischungen von Salpetersäure und Salzsäure³⁷⁾, mit Nitrobenzol und Zinnchlorür³⁸⁾, mit salpetrigen Säuren Salzen und Eisessig³⁹⁾, beim Zusammenschmelzen von salzsaurem Anilin mit Metallnitraten⁴⁰⁾, mit Antimon-, Zinn-, Eisen- oder Quecksilberoxyden⁴¹⁾ u. s. w. musste man frühzeitig den blauen Indulinkörpern begegnen. Die wenig hervorstechenden Färbereigenschaften derselben, ihre Schwerlöslichkeit, ihr Mangel an Schönheit, sowie der damalige hohe Preis ihrer Ausgangsmaterialien verhinderten lange Zeit die Verwerthung dieser Beobachtungen für die Technik. Allmählig aber machten sich die guten Eigenschaften dieser Farbstoffe geltend. Die schnelle Entwicklung der Anilinindustrie, der gleichzeitige Fortschritt auf wissenschaftlichem Gebiete stellten den Farbstofffabrikanten Rohproducte und Darstellungsmethoden zur Verfügung, und namentlich die Umwandlung der Induline in Sulfosäuren, analog der Löslichmachung des Indigos und des Anilinblaus, beseitigte die Schwierigkeiten, welche sich anfänglich der Einführung dieser Farbstoffe in die Färberei entgegengestellt hatten. Seit etwa 1870 haben die Induline sich in steigendem Maasse in der Farbstofftechnik eingebürgert.

Von den zahlreichen Darstellungsmethoden haben nur die Einwirkung des Amidoazobenzols, des Azobenzols und des Nitrobenzols auf das salzsaure Anilin, und in geringerem Grade das Verschmelzen des Anilins mit Arsensäure, oder Fuchsinrückständen (Violanilin), industrielle Anwendung erfahren.

1. Induline aus Amidoazobenzol.

Wurden zuerst von John Dale und H. Caro durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit salpetrigen Säuren Salzen, mit den Producten der Mènè'schen Reaction⁴²⁾ und dem Nicholson'schen Anilingelb⁴³⁾ erhalten, und von Roberts Dale & Co.

in Manchester 1864 unter dem Namen Indulin (H. Caro⁹) in den Handel gebracht.

Nach der Patentvorschrift von Dale und Caro⁴⁴) „wird eine Mischung von 1 Thl. Natriumnitrit mit 9 bis 10 Thln. Anilin durch allmäligen Zusatz von concentrirter Salzsäure neutralisirt und dann bis zur Entwicklung der blauen Farbe auf 100⁰ bis 120⁰ erhitzt“. — „Die in der ersten Phase des Processes entstehenden Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf das Anilin kann man auch getrennt zur Anwendung bringen. Z. B. wird das aus 2 Aeq. salzsaurem Anilin, 1 Aeq. Natriumnitrit und 1 Aeq. Natronhydrat dargestellte Anilingelb in 2 Thln. Anilin gelöst und die Mischung mit concentrirter Salzsäure neutralisirt. Bei richtigem Operationsgange wird die Mischung tief roth. Die Umwandlung in den blauen Farbstoff erfolgt durch etwa zweistündiges Erhitzen auf 100⁰ bis 120⁰“.

Das nach diesem Verfahren dargestellte Anilingelb ist Diazoamidobenzol, und das Verfahren selbst eine Uebertragung der damals kurz zuvor von Perkin und Church⁴⁵) beschriebenen verbesserten Bildungsweise des Azodinaphtyldiamins (Amidoazonaphtalin) in die Benzolreihe. Die angegebenen Mengenverhältnisse lassen sich bei der Verarbeitung von Anilin-, Natron- und Nitritlösungen von unbestimmtem Gehalt in folgender Weise ermitteln¹⁴). Eine gemessene Probe der Anilinsalzlösung wird mit Salzsäure stark angesäuert und mit so viel der zu verwendenden Nitritlösung versetzt, bis freie salpetrige Säure durch den Geruch oder die Jodstärkereaction nachweisbar ist.

Es entsteht Diazobenzolchlorid; die Hälfte der verbrauchten Nitritmenge berechnet sich hieraus für die Bildung von Diazoamidobenzol. Eine andere gemessene Probe der Anilinslösung wird mit Lackmus gefärbt und mit der zu verwendenden Natronlösung blau titrirt. Die Anwesenheit des Anilins beeinflusst nicht das Sättigungsvermögen der Säure⁴⁶).

Dann werden Nitrit- und Natronlösung in dem ermittelten Mengenverhältnis gemischt und in die Auflösung des Anilinsalzes eingetragen; das sich ausscheidende Diazoamidobenzol filtrirt, gepresst und noch feucht in etwa 2 Thln. Anilin gelöst, und die Mischung langsam mit Salzsäure neutralisirt, bis bei erneutem Salzsäurezusatz nicht mehr Nebel von Anilinchlorhydrat auftreten. Hierbei findet durch die Wirkung des überschüssigen Anilinsalzes⁴⁷), unterstützt durch die freiwillig eintretende Erwärmung der Mischung⁴³), die Umlagerung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol statt.

Die Indulinbildung nach diesem Verfahren ist ferner dadurch bemerkenswerth, dass sie sich bereits bei 100⁰ durch Erhitzen concentrirter wässriger Lösungen von salzsaurem Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin vollzieht. Bedingung ist: dass die Lösungen neutral sind, oder einen schwachen Säureüberschuss enthalten. In diesem Falle entsteht in überwiegender Menge das leicht lösliche Chlorhydrat eines blauen Farbstoffs, der sich besonders zum Färben tannirter Baumwolle eignet. Bei Gegenwart von freiem Anilin, Alkohol, Verdünnungsmitteln tritt die Farbstoffbildung erst bei beträchtlich höherer Temperatur ein, meist unter gleichzeitigem Entstehen violett gefärbter und schwer löslicher Producte.

Von Martius und Griess⁴³) kurz erwähnt, ist die Indulinbildung aus Amidoazobenzol eingehender von Hofmann und Geiger¹⁵) untersucht worden.

Nach den Angaben derselben¹⁵) werden gleiche Gewichte der reinen Azobase und salzsauren Anilins mit dem doppelten Gewichte Alkohol in zugeschmolzenen Röhren 4 bis 5 Stunden lang auf 160⁰ erhitzt.

Das aus der Farbstoffbase in Gegenwart eines Ueberschusses von Salzsäure dargestellte Chlorhydrat hat eine der Formel $C_{18}H_{15}N_3, HCl$ entsprechende Zusammensetzung, ist in Wasser unlöslich und löst sich ziemlich leicht in Alkohol mit violettblauer Farbe. Beim Umkrystallisiren und Trocknen spaltet sich Salzsäure ab. Die Base ist ein dunkelbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, und mit rothbrauner Farbe in Alkohol und Aether löslich. Die Darstellung einer Leukobase gelang weder mit Ammoniumsulfid, noch mittelst Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Es tritt Entfärbung ein, bei Luftzutritt aber regenerirt sich der Farbstoff.

Jodhydrat $C_{18}H_{15}N_3, HJ$. Darstellung und Eigenschaften wie die des salzsauren Salzes.

Pikrat $C_{18}H_{15}N_3, C_6H_3(NO_2)_3 O$. Blaues Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, spärlich in siedendem Alkohol löslich.

Hofmann und Geiger nennen dies bei 160⁰ in Gegenwart von Alkohol und des aus dem salzsauren Anilin durch die Azobase gebildeten freien Anilins entstehende Indulin: Azodiphenylblau. Seine Bildung erfolgt, analog der des Naphthalinroths²⁸), durch Zusammentritt gleicher Moleküle Amidoazobenzol ($C_{12}H_{11}N_3$) und Anilin (C_6H_7N) unter Abspaltung eines Ammoniakmoleküls (NH_3).

Salzsaures Azodiphenylblau, auf 215° erhitzt, geht durch fernere Ammoniakabspaltung in Triphenylendiamin ($C_{18}H_{12}N_2$) über ¹⁰⁾.

Die neue Base ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol, äusserst schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Anilin und Nitrobenzol. Sie bewahrt ihre blaue Farbe in Gegenwart von Ammoniak und löst sich nach einstäudigem Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure in Alkalien mit blauer Farbe ¹⁰⁾.

Das Chlorhydrat des Triphenylendiamins $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl$ ist in Wasser unlöslich und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe ¹⁰⁾.

2. Induline aus Azobenzol.

Wurden 1865 von Städeler ¹³⁾ entdeckt, 1869 in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein durch H. Caro fabrikmässig dargestellt ¹⁴⁾, und namentlich durch R. Knosp in Stuttgart unter dem Namen Indulin in ihre technischen Anwendungen eingeführt ¹⁾ ²⁾.

Nach Städeler ¹³⁾ färbt sich eine Mischung von 2 Aeq. reinem salzsauren Anilin mit 1 Aeq. reinem Azobenzol beim Erhitzen auf 170° violett, und bei langsamem Steigern der Temperatur bis auf 230° tief dunkelblau.

In kleinerer Menge enthält die Farbstoffschmelze das durch Wasser ausziehbare Chlorhydrat einer Farbstoffbase, die im freien Zustande violettbraun ist, und sich in Alkohol mit violetter Farbe löst. Auf Salzsäurezusatz wird die alkoholische Lösung blaviolett, beim Abdampfen rein blau, und hinterlässt den Farbstoff als kupferglänzende Masse, die sich in Wasser nahezu völlig mit violetter Farbe löst.

Der grössere Theil der Farbstoffschmelze ist in Wasser unlöslich, löst sich mit rein blauer Farbe in Alkohol, und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als lebhaft kupferglänzender Rückstand. Beim Verschmelzen gleicher Moleküle Azobenzols und salzsauren Anilins entstehen dieselben Farbstoffe, ein Theil des Azobenzols bleibt aber unverändert.

Nach Girard und Caventou ¹⁶⁾ bildet sich hierbei Triphenylendiamin. Die fabrikmässige Darstellung hat die Angaben Städeler's bestätigt. Die Farbstoffbildung verläuft unterhalb 200° ohne erheblichen Ammoniakaustritt. Das entstehende Indulin ähnelt in seinen Eigenschaften dem Azodiphenylblau, ist aber noch nicht untersucht. Ueber 200° bildet sich Ammoniak, und vermuthlich entsteht erst in dieser Schmelzphase das von Girard und Caventou beobachtete Triphenylendiamin ¹⁴⁾.

3. Induline aus Nitrobenzol.

Die Wechselwirkung des aus Handelsbenzolen dargestellten Nitrobenzols und salzsauren Anilins in Gegenwart reducirender Substanzen: Zinnchlorür (Lauth 1860 ³⁸⁾), Eisen, Zink und andere Metalle (Laurent und Castel haz 1861 ⁴⁷⁾) hat man frühzeitig beobachtet und technisch zu verwerthen gesucht ⁴⁸⁾ ⁴⁹⁾. Anfänglich handelte es sich darum, die hierbei auftretende Fuchsinbildung zu einer technisch ausfuhrbaren, das Arsensäureverfahren verdrängenden Darstellungsmethode zu erheben. Die verdienstvollen Bemühungen Coupiér's ⁵⁰⁾, durch systematische und völlige Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe, die Derivate derselben, namentlich das reine Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w., „Producte, bis dahin dem Handel unbekannt“ ⁵⁰⁾, der Farbstofftechnik zugänglich zu machen, unmittelbar gefolgt von den Aufklärungen Hofmann's ⁵¹⁾ über das verschiedene Verhalten der reinen Basen oder deren Gemische in der Rosanilinreaction, führten allgemein zu dem vergleichenden Studium der getrennten Kohlenwasserstoffe in den einzelnen Darstellungsmethoden des Fuchsin's ⁵²⁾. Die bei Anwendung derselben Agentien sich bildenden blauen, violetten, rothen und gelben Farbstoffe sprach man, trotz mangelnder Analogie in den Eigenschaften, unbedenklich für niedere oder höhere Homologe des Rosanilins ¹⁷⁾ an, und studirte dessen Bildungsprocess unter den scheinbar einfachsten Bedingungen ¹⁰⁾ an Derivaten des reinen Benzols. Die Einwirkung der nitrirten auf die amidirten Kohlenwasserstoffe führte in der Toluol- und Xylolreihe zu dem Coupiér'schen Fuchsinverfahren ⁵³⁾ und dessen schliesslich erfolgreicher Einführung in die Technik ⁵⁴⁾; durch die Anwendung des reinen Nitrobenzols und Anilins entstand eine Fabrikationsmethode für das Indulin.

Diese Indulinbildung ist zuerst von Städeler genauer untersucht worden. Nach dessen Angaben ¹³⁾ beginnt beim Erhitzen von 2 Aeq. salzsaurem Anilin mit 1 Aeq. Nitrobenzol die Violettfärbung bei 150° , bei steigender Temperatur wird die Farbe dunkler und schliesslich blau. Bei 180° bleibt selbst nach mehrstäudigem Erhitzen viel unverändertes Nitrobenzol, dessen völlige Umwandlung eine Temperatursteigerung bis auf 230° verlangt. Das Schmelzproduct tritt an Wasser

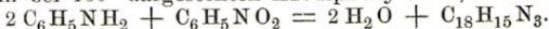
fast nur das fluorescirende Nebenproduct ab (s. Nebenproducte S. 791). Das Hauptproduct ist unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung desselben ist rein blau und wird durch Alkalizusatz nicht geröthet.

Beim Verschmelzen gleicher Aequivalente von Nitrobenzol und salzsaurem Anilin bis auf 230° bleibt viel Nitrobenzol unverändert. Der grössere Theil des Farbstoffs ist in Wasser löslich, und fällt auf Alkalizusatz in braunen Flöcken, die sich in Alkohol mit kirschrother Farbe lösen und mit Salzsäure violett färben.

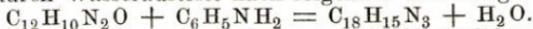
In der durch Alkohol verdünnten Mischung tritt auch bei 200° diese Farbstoffbildung nicht ein¹³⁾.

Die Wiederholung der Städeler'schen Versuche hat v. Dechend und Wichelhaus¹⁰⁾ zu folgenden Schlüssen geführt:

1) Bei gemässiger Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin — Erhitzen auf 210° in zugeschmolzenen Röhren, oder auf 160° bis 170° in offenen eisernen Gefässen, oder auch in Glas unter Zusatz geringer Mengen von Eisenchlorid — entsteht unter Wasseraustritt eine Base von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des nach Hofmann und Geyger¹⁵⁾ aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin bei 160° dargestellten Azodiphenylblaus, nach der Gleichung:



2) Derselbe Farbstoff entsteht aus Azoxybenzol und salzsaurem Anilin, beim Erhitzen gleicher Aequivalente derselben im geschlossenen Rohr auf 230°. Seine Bildung erfolgt durch Wasseraustritt nach folgender Gleichung:



3) Durch trocknes Erhitzen von salzsaurem Azodiphenylblau auf 215° entsteht unter Ammoniakabspaltung: Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2$.

Das Molekulargewicht dieser Base stützt sich auf die Analyse eines Chlorhydrats $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl$.

4) Dasselbe Triphenylendiamin bildet sich direct bei gesteigerter Einwirkung von 1 Aeq. Nitrobenzol auf 2 Aeq. salzsaures Anilin (6stündiges Erhitzen auf 230°) unter Austritt von Wasser und Ammoniak nach der Gleichung:



5) Triphenylendiamin entsteht ferner direct aus Nitrobenzol und salzsaurem Diphenylamin durch Wasseraustritt und ohne Ammoniakabspaltung bei 8- resp. 20stündigem Erhitzen gleicher Aequivalente derselben im Druckrohr auf 230°, nach der Gleichung: $C_{12}H_{11}N + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + 2 H_2O$.

Die fabrikmässige Verwerthung der Städeler'schen Versuche ist bald nach Veröffentlichung derselben durch Coupier erfolgt. Nach dessen Patentschrift⁵⁵⁾ werden 10 kg Anilin und 12 kg Nitrobenzol, beide aus krystallisirbarem Benzol von 80° bis 81,5° Siedepunkt dargestellt, unter Zusatz von 12 kg Salzsäure 4 bis 6 Stunden auf 180° bis 195° erhitzt. Es entstehen violette und blaue Farbstoffe.

In einer späteren Vorschrift⁵⁶⁾ wird der Zusatz von Eisen oder Kupfer zur Erzielung eines schwarzen oder schwarzblauen Farbentons empfohlen. 175 Thle. Nitrobenzol, 175 Thle. Anilin (beide aus Benzol vom Siedepunkt 80° bis 81,5°) werden mit 200 Thln. Salzsäure unter Zusatz von 16 Thln. Eisendreh- oder Feilspähne (und für ein reineres Schwarz nebst 2 Thln. Kupfer) in einer emailirten Retorte während 6 bis 8 Stunden auf 160° bis 200° erhitzt, bis eine harte bronzeglänzende Schmelze entstanden ist.

Auch die Lauth'sche Reaction — Erhitzen von Nitrobenzol, salzsaurem Anilin und Zinnchlorür³⁸⁾ — ist für die Darstellung ähnlicher Induline technisch verworthen worden. 30 Thle. salzsaures Anilin, 10 Thle. Nitrobenzol (beide aus reinstem Handelsbenzol) werden unter Zusatz von 1 Thl. Zinnsalz in einem gusseisernen Schmelzkessel 10 bis 12 Stunden auf 170° bis 190° erhitzt, bis eine rein blaue Nuance erreicht ist. Nach Beendigung der Operation wird das Schmelzproduct gepulvert, und zur Entfernung der darin befindlichen Anilinsalze mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, oder mit Natronlauge im Dampfstrom behandelt¹⁴⁾.

Dieselbe Reaction ist schon frühzeitig mit Zugrundelegung toluol-, xylo- etc. haltigen Benzols zur Darstellung grauer und schwarzer Farbstoffe (Nigrosine) angewendet worden. Nach J. Wolff²⁷⁾ wurden derartige Producte bereits 1863 durch längeres Erhitzen einer Mischung von 44 Thln. Anilin, 20 Thln. Zinnsalz und 11 Thln. Nitrobenzol auf 190° bis 230° dargestellt. Bei dieser und ähnlichen Vorschriften⁵⁷⁾ wird als Endpunkt der Reaction das Auftreten gelber Farbstoffe in den wässerigen Auszügen des Schmelzproductes bezeichnet, offenbar das Zeichen der vollendeten Zerstörung der gleichzeitig entstandenen Rosanilinfarbstoffe.

Sulfosäuren. Zur Darstellung der Indulinsulfosäuren dient längeres oder kürzeres Erhitzen der spritlöslichen Farbstoffe mit gewöhnlicher⁵⁶⁾ oder rauchen-

der ³⁾ Schwefelsäure. Z. B. wird das Rohproduct der Coupier'schen Nitrobenzolschmelze ⁷⁾ in 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und anfänglich auf 50⁰ und schliesslich bis 90⁰ so lange erhitzt, bis eine Probe der Mischung nach Wasserzusatz und Filtriren sich in Natronlauge löst. Dann wird das gesammte Product in viel Wasser eingetragen, der sich ausscheidende blaue Niederschlag der freien Sulfosäure filtrirt und gewaschen, in Wasser vertheilt und heiss durch verdünntes Natron oder Ammoniak in Lösung gebracht und die Lösung des Alkalisalzes oder wasserlöslichen Indulins zur Trockne verdampft.

Die Zusammensetzung dieser Sulfosäuren und ihrer Salze ist noch unbekannt.

Anwendungen. Die spritlöslichen Induline u. s. w. werden hauptsächlich zum Färben der Seide und Baumwolle, die wasserlöslichen Farbstoffe zum Färben der Wolle verwendet. Die ersteren ausserdem zum Anfertigen schwarzer Firnisse und Lacke, zum Färben des Leders, des Holzes u. s. w.; die letzteren zur Darstellung vortrefflicher Tinten und Tintenpulver.

Das Färben der Seide ⁴⁾ in grauen, violetten u. s. w. Modifarben geschieht ähnlich dem Färben mit anderen spritlöslichen Anilinfarben im angesäuerten oder „gebrochenen“ Seifenbade, und die gewünschten Nuancen werden durch Zusatz von Orseille, Curcuma, Methylviolett, Anilinblau u. s. w. erzielt; Baumwolle ⁶⁾ ⁵⁸⁾ muss zuvor durch successive Behandlung mit Gerbstofflösungen (Tannin, Sumach) und Metallsalzen (Zinnsalz, Brechweinstein, Alaun) oder Leimlösung gebeizt werden. Das Färben der Wolle ⁵⁹⁾ mit wasserlöslichem Indulin in echten grauen, blauen und blauschwarzen Tönen erfolgt in kochendem, schwach angesäuertem Bade. Bei der Neigung der Sulfosäuren, sich im Färbebade unlöslich auszuschcheiden, muss man dieselben nur in dem Maasse in Freiheit zu setzen suchen, als sie von der Wolle aufgenommen werden können. Man erreicht dies durch Zusatz schwächerer Säuren (Essigsäure) oder von sauren Salzen (Bisulfat, Glaubersalz und Schwefelsäure) zum Färbebade. In allen Fällen ist langes (1- bis 2stündiges) Kochen zur gleichmässigen Fixirung der Farbe nöthig. Diese Eigenschaft der Sulfosäuren, schwer und ungleichmässig zu färben, hat sie bis jetzt noch nicht völlig zu Ersatzmitteln des Indigocarmins werden lassen. Beim Färben der Halbwolle ⁵⁾ ⁶⁰⁾ wird zuerst die Baumwolle schmackirt und dann im angesäuerten Indulinbade ausgefärbt.

Indulintinte wird durch Auflösen von 1 Thl. wasserlöslichem Indulin in 50 Thln. Wasser ⁶¹⁾, oder von 1 Thl. wasserlöslichem Nigrosin in 80 Thln. Wasser ⁶²⁾ dargestellt.

H. C.

Indylinschwefelsäure syn. Indigiblauschwefelsäure s. S. 773.

Inein nennen Hardy und Gallois *) ein Alkaloid, nach ihnen in den Haaren der Samenkörner von *Strophantus hispidus* (s. d. Art.) enthalten.

Inesin nennt Commaille **) das Fibrin des Klebers.

Inflammable Luft syn. Wasserstoff.

Infundiren s. Aufgiessen (Bd. I, S. 907).

Infusorienerde, Infusorienmehl. Ein aus Diatomeenpanzern bestehender Kieselguhr, welcher sich in der Lüneburger Heide, in Westphalen, bei Berlin, in Böhmen, bei Richmond (Virginien) und an vielen anderen Orten findet. Die Infusorienerde enthält als Hauptbestandtheil amorphe Kieselsäure und Wasser in wechselnden Verhältnissen, auf 100 Thle. amorpher Kieselsäure 4 bis gegen 30 Thle. Wasser; ausserdem geringe Mengen in Natronlauge unlöslicher Kieselsäure, Kalk und Eisen und organischer Substanz (nach Ehrenberg Blütenstaub von Fichten), daher sie beim Glühen zuerst schwarz wird, sich dann aber weiss brennt. — Kieselguhr bildet ein leichtes lockeres Pulver, weiss, gelblich oder schwärzlich, es nimmt sein 4- bis 5faches Gewicht Wasser auf, ohne dass solches sich in Tropfen abscheidet. Es löst sich nicht in Wasser, aber grösstentheils in verdünnter Natronlauge.

Infusorienerde hat in neuester Zeit eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden besonders bei Darstellung von Dynamit (s. Bd. III, S. 437), welches etwa bis zu 75 Thle. Nitroglycerin auf 25 Thle. Infusorienerde enthält ***); sowie zur Darstellung von Wasserglaslösung durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, ferner wird es bei Darstellung von Ultramarin benutzt. Mit Salpetersäure gefüllte Flaschen werden zweckmässig statt in Stroh oder Sägemehl in Infusorienerde verpackt. Man hat vorgeschlagen Infusorienerde mit wenig fettem Thon vermengt zu Back-

*) Bull. soc. chim. [2] 27, p. 247; Chem. Centralbl. 1877, S. 287. — **) Chem. Centr. 1867, S. 585. — ***) Dingl. pol. J. 233, S. 77.

steinen zu formen, die nach dem Brennen sehr leicht sind und kaum halb so viel wiegen wie gewöhnliche Backsteine, daher z. B. zu Gewölben besonders geeignet sind.

1 Infusorienerde von Oberöhe bei Ebsdorf, Lüneburger Heide (Kuhlmann); 2 Kieselguhr von Santa Fiora in Toskana (Klaproth); 3 Infusorienerde von Hützel, Lüneburger Heide (Sauerwein); 4 Infusorienerde von Werden in Westphalen.

	1	2	3	4
Kieselsäure	90,86	79,0	80,92	82,4 *)
Thonerde	0,29	5,0	3,53	3,7
Eisenoxyd	0,23	3,0	1,82	
Kalkcarbonat	0,16	—	1,50	1,8
Magnesiicarbonat	0,09	—	—	—
Wasser	9,01	12,0	7,90	12,4
Organische Substanz	—	—	3,89	

*) Davon 76,3 in wässrigem Alkali löslich, 6,1 unlöslich darin. Fg.

Ingwer, Ingber. Das Rhizom von *Zingiber officinale* Rosc. (*Amomum Zingiber* L.), einer zu den Scitamineen gehörenden Pflanze, die in Asien einheimisch ist, aber in vielen tropischen Gegenden, Westindien, Südamerika, im westlichen Afrika und in Australien cultivirt wird. Ingwer scheint als Gewürz schon in alten Zeiten bei Griechen und Römern bekannt gewesen zu sein. Im Mittelalter gehörte er zu den am meisten gebrauchten Gewürzen. Ingwer kommt von China, von Bengalen, Jamaika und Westafrika. Die Ingwerwurzel wird frisch in kochendes Wasser getaucht, um sie zu tödten, und dann an der Sonne getrocknet, um als ungeschälte braune oder schwarze Wurzel in den Handel zu kommen. Oder sie wird frisch geschält und dann in der Sonne getrocknet; der geschälte oder weisse Ingwer ist hellgelb. Zuweilen soll die Wurzel auch noch mittelst schwefeliger Säure oder durch Eintauchen in Chlorkalklösung gebleicht sein. Nach Marquart ist sie nur in Kalkmilch getaucht.

Eine genauere Untersuchung der Ingwerwurzel fehlt; Buchholz erhielt aus 100 Thln. Wurzel 1,5 ätherisches Oel, 3,6 Weichharz, 0,6 in absolutem Alkohol löslicher, 10,5 darin unlöslicher Extracte, 12,1 Gummi, 8,3 Bassorin, 19,7 Stärkmehl, 8,0 Faser, 11,9 Wasser. Nach Morin enthält die Wurzel freie Essigsäure. Thomson¹⁾ stellte aus der Wurzel durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure eine in Nadeln krystallisirbare Ingwersäure dar, die leicht löslich in Wasser, auch mit Baryt und Kalk lösliche Salze, mit Magnesia ein süß schmeckendes Salz bilden soll.

Das bei der Destillation der Wurzel mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist gelb, riecht wie Ingwer, schmeckt gewürzhaft brennend; von 0,893 specif. Gew. Es siedet bei 246°; durch fractionirte Destillation lässt sich daraus ein Oel C₈₀H₁₃₈O₅ abscheiden, wohl ein Gemenge; durch Behandeln dieses Oels mit Phosphorsäureanhydrid wird das Terpen C₁₀H₁₆ daraus erhalten.

Das rohe Ingweröl soll mit Salzsäuregas behandelt ein Product C₄₀H₆₇Cl₃ geben. Die Untersuchung ist aber unvollständig (Papousek²⁾).

Die Einfuhr an Ingwer betrug in England 1868 = 52000 Ctr.; 1872 = 32000 Ctr.; davon etwa 13000 Ctr. von Britisch-Indien, etwa 7500 Ctr. von Jamaika, 6000 Ctr. von Sierra-Leone, nahe 5000 Ctr. über Egypten. Fg.

Ingwersteine sind Mergelnieren.

Inkrustirende Materie s. unter Holz (Bd. III, S. 683).

Inocarpin. Durch Einschnitte in die Rinde junger Bäume von *Inocarpus edulis* Forst., eines auf Otohaiti wachsenden Baumes, oder in das Pericarp der noch grünen Früchte derselben wird ein farbloser an der Luft schnell roth werdender Saft erhalten, während bei alten Bäumen der Saft gleich roth ist. Der Saft trocknet zu einem rothen, in Wasser oder Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Gummi aus, welches einen rothen Farbstoff das Inocarpin, und einen gelben Farbstoff das Xanthocarpin enthält (Cuzent³⁾).

Fg.

Inosinsäure. Eine in geringer Menge in dem Fleischsaft enthaltene Säure, von Liebig⁴⁾ (1847) entdeckt; findet sich nach Valenciennes und Fremy in den Muskeln der Wirbelthiere. Formel C₁₀H₁₄N₄O₁₁; die Constitution ist unbekannt. Die Säure findet sich nach Creite⁵⁾ im Fleisch der Enten, Gänse, Tau-

¹⁾ Trommsd. N. J. 25 (2), S. 106. — ²⁾ J. pr. Chem. 58, S. 228. — ³⁾ Jahresber. d. Chem. 1859, S. 564. — ⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 62, S. 317. — ⁵⁾ Zeitschr. f. ration. Med. 36, S. 195.

ben, Kaninchen und Katzen; er bestimmte sie als Barytsalz und erhielt aus 100 Thln. Fleisch: von Enten 0,026, Gänsen 0,026, Tauben 0,016, Hühnern 0,007, Kaninchen 0,014, Katzen 0,009 Barytsalz. Schlossberger konnte die Säure im Ochsenfleisch nicht nachweisen.

Die Säure findet sich in der Mutterlauge des Fleischsaftes von Darstellung des Kreatins (nach Liebig's Methode); auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Kalisalz gemengt mit dem Barytsalz ab; durch Auflösen und Versetzen mit Chlorbarium wird das reine Barytsalz, und daraus durch Schwefelsäure die Inosinsäure erhalten. Sie bildet eine syrupähnliche Flüssigkeit, die durch Zusatz von Alkohol sich in eine feste harte aber nicht krystallinische Masse verwandelt. Sie schmeckt fleischbrüheartig, reagirt sauer, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether. Sie wird durch Erhitzen für sich, wie durch längeres Sieden der wässerigen Lösung zersetzt.

Die inosinsauren Alkalien sind krystallisirbar und in Wasser löslich, und reagieren neutral. Das Barytsalz $C_{10}H_{12}N_4O_{11} \cdot Ba + 7H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Das Kalisalz $C_{10}H_{12}N_4O_{11} \cdot K_2$ krystallisirt aus Wasser in langen vierseitigen Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Aehnlich verhält sich das in Nadeln krystallisirende Natronsalz. Das Kupfersalz ist ein hellblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Essigsäure. Das Silbersalz wird durch doppelte Zersetzung als gallertartiger Niederschlag erhalten, der sich in reinem Wasser nur wenig löst und sich am Licht nicht schwärzt. Fg.

Inosit, Phaseomannit. Ein im Thierreiche wie im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Körper, ein Kohlehydrat; Formel $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

Von Scherer¹⁾ (1850) im Herzmuskel entdeckt, später in vielen anderen Theilen des Thierkörpers gefunden: in Lungen, Leber, Nieren, Milz und im Pankreas des Ochsen (Cloetta²⁾), im Muskelfleisch (Limpricht³⁾), im Gehirn (Müller⁴⁾), in den Nieren des Menschen und im Harn von an *Morbus Brightii* Leidenden, sowie in gewissen pathologischen Zuständen, so beim Diabetes, so zuweilen Inosit an die Stelle der ursprünglich vorhandenen Glucose tritt (Isonurie) (Cloetta²⁾); später auch im Harn gesunder Menschen bei überschüssiger Wasserzufuhr gefunden (Külz⁵⁾).

Vohl⁶⁾ stellte (1856) aus den unreifen Früchten der grünen Schnittbohnen (von *Phaseolus vulgaris*) den Phaseomannit dar, dessen Identität mit Inosit er bald erkannte⁷⁾. Nach Marne⁸⁾ ist dieser Körper sehr verbreitet im Pflanzenreiche, so in den unreifen Schoten und Früchten der Erbsen (von *Pisum sativum*) und der Linsen, in den Früchten der Acacie, in den Köpfen des Weisskohls, in den Blättern von *Digitalis purpurea*, in Blättern und Stengeln von *Taraxacum officinale*, in den Sprossen der Kartoffeln, im grünen Kraut und den unreifen Beeren der Spargel u. a. m. Gintl⁹⁾ fand Inosit Ende des Frühjahres in den Blättern von *Fragaria excelsior*; nach Hilger¹⁰⁾ ist er normaler Bestandtheil des Traubensaftes.

Zur Darstellung von Inosit aus Herzmuskel oder anderen thierischen Geweben werden diese zerkleinert, mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Barytwasser versetzt, und das Filtrat abgedampft; nach dem Auskrystallisiren des Kreatins wird die Mutterlauge zur Abscheidung von Baryt mit Schwefelsäure versetzt, und das Filtrat erwärmt, um flüchtige Bestandtheile besonders Fettsäuren zu verjagen; durch Schütteln mit Aether wird der Rest dieser Säure und Milchsäure entzogen, wonach die von der Aetherlösung getrennte Flüssigkeit mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt wird; beim ruhigen Stehen scheidet sich Kalisulfat aus; wird die abgessene Flüssigkeit mit mehr Alkohol versetzt, so krystallisirt schwefelsaures Kali und Inosit; durch Auskochen der Krystalle und Auflösen in wenig warmem Wasser und Umkrystallisiren wird der Inosit rein erhalten (Scherer¹⁾).

Nach Cloetta²⁾ übergiesst man die frischen klein zerhackten thierischen Gewebe mit Wasser, lässt dieses etwa 24 Stunden unter öfterem Umrühren damit in Berührung, trennt dann die Flüssigkeit durch Pressen von dem Rückstande, ver-

Inosit: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 73, S. 222; 81, S. 375. — ²⁾ Ebend. 99, S. 289; vergl. Gallois, Zeitschr. anal. Chem. 1865, S. 264. — ³⁾ Ann. Ch. Pharm. 123, S. 293. — ⁴⁾ Ebend. 103, S. 140. — ⁵⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 135. — ⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 99, S. 125; vgl. Reinsch, Chem. Centr. 1864, S. 975. — ⁷⁾ Ann. Ch. Pharm. 101, S. 50. — ⁸⁾ Ebend. 129, S. 222. — ⁹⁾ J. pr. Chem. 104, S. 491. — ¹⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 160, S. 333. — ¹¹⁾ Ebend. 105, S. 331. — ¹²⁾ Compt. rend. 84, p. 1136; Chem. Centr. 1877, S. 451. — ¹³⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 984. — ¹⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 160, S. 333. — ¹⁵⁾ Ebend. 117, S. 118. — ¹⁶⁾ Scherer, J. pr. Chem. 54, S. 404. — ¹⁷⁾ Vohl, Ann. Ch. Pharm. 105, S. 330; Dt. chem. Ges. 1874, S. 106.

setzt sie mit etwas Essigsäure und erhitzt zum Coaguliren des Eiweisses, das Filtrat wird auf dem Wasserbad auf etwa $\frac{1}{10}$ Volumen eingedampft, dann mit Bleizuckerlösung versetzt und vom Niederschlag abfiltrirt; das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt und der hierbei erhaltene Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade concentrirt, wobei häufig zuerst Harnsäure sich abscheidet; wird die Flüssigkeit mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so krystallisirt beim Stehen Inosit.

Zur Darstellung aus unreifen grünen Bohnen oder Erbsen werden dieselben zerkleinert, in einem Presssack im Wasserdampf oder in kochendem Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt; die Masse wird ausgepresst, die Flüssigkeit zum Syrup verdunstet, und dieser mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt; die beim Stehen sich abscheidenden Krystalle von Inosit werden durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt⁶⁾.

Zur Abscheidung des Inosits aus den Pflanzensäften kann man den wässerigen Auszug mit Bleizucker fällen, das Filtrat mit Kalkmilch und Thierkohle möglichst entfärben, worauf die abfiltrirte Lösung mit Bleiessig versetzt wird. Das hierbei erhaltene Filtrat mit Ammoniak versetzt giebt noch einen zweiten Niederschlag. Beide Niederschläge werden nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Lösung wird eingedampft, bis eine Probe mit Alkohol versetzt sich trübt; die Flüssigkeit wird dann mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, damit erwärmt, bis die Lösung klar ist, worauf beim Stehen Inosit krystallisirt (Marme⁸⁾). Ein Zusatz von Aether, bis beim Umschütteln Trübung bleibt, befördert die Abscheidung von Krystallen (Cooper Lane¹⁵⁾).

Aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt wasserhaltender Inosit: $C_6H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$ in monoklinen Krystallen nach Zepharovich⁹⁾; nach Vohl sind die Krystalle tafelförmig, dem Gyps ähnlich; nach Scherer schiefe Prismen, meistens blumenkohlähnliche Massen bildend. Die Krystalle sind farblos, schmecken rein süß; ihr specif. Gewicht = 1,1154. Beim Erkalten einer bei 100° verdampften Lösung sowie beim Gefrieren der wässerigen Lösung scheiden sich unter 0° Krystalle von wasserfreiem Inosit ab (Vohl¹¹⁾).

Wasserhaltender Inosit löst sich bei etwa 20° in 6 bis $6\frac{1}{2}$ Thln. Wasser; das spec. Gew. einer bei 19° gesättigten Lösung ist nach Vohl¹¹⁾ = 1,0548; einer bei 10° gesättigten Lösung nach Gintl⁹⁾ = 1,028; und diese enthält nach ihm 8,2 Inosit auf 100 Thle. Wasser. Die wässrige Lösung des Inosits ist optisch inactiv. Er löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Alkohol; in absolutem Alkohol und in Aether ist er unlöslich.

Im Vacuum über Schwefelsäure sowie beim Erhitzen auf 100° verliert Inosit das Krystallwasser; der wasserfreie Inosit schmilzt vorsichtig erhitzt über 210° ohne Zersetzung, rasch abgekühlt wird er beim Erstarren krystallinisch; nach dem langsamen Abkühlen ist die Masse amorph. Bei höherer Temperatur wird Inosit zersetzt unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Inosit nicht verändert; Schwefelsäurehydrat löst ihn in der Kälte ohne sich zu färben; beim Erhitzen über 100° wird die Flüssigkeit geschwärzt und schweflige Säure entwickelt. — Inosit wird, in verdünnter Salpetersäure gelöst, erst beim Eindampfen zersetzt; es bildet sich Oxalsäure und es scheiden sich purpurrothe Flocken ab, die in verdünnten Säuren gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt werden. Wird die wässrige Lösung von Inosit mit Salpetersäure versetzt fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit etwas Ammoniak befeuchtet und mit wenig Chlorcalcium versetzt wieder verdunstet, so bleibt ein rosenrother Rückstand; durch diese Reaction lässt sich noch 0,5 mg Inosit erkennen [Scherer¹⁶⁾ u. Vohl].

Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich Nitroinosit (s. unten).

Beim Erhitzen von Inosit mit Oxalsäure bildet sich Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd wie bei anderen mehratomigen Alkoholen (Lorin¹²⁾). Wässrige Alkalien färben Inositolösung auch nicht beim Erwärmen; weinsaures Kupferoxyd-Kali wird dadurch auch beim Kochen nicht reducirt. Hefe bringt in Inosit eine weinige Gährung nicht hervor. Wird Inositolösung mit Kreide und Käse, Fleisch oder faulenden Membranen versetzt, so bildet sich Kohlensäure, Buttersäure und Milchsäure; nach Vohl¹³⁾ ist dieses Gährungsmilchsäure; nach Hilger¹⁴⁾ aber Paramilchsäure.

Inosit fällt Bleizuckerlösung nicht; wird die wässrige Lösung des Inosits mit Bleiessig versetzt, so bildet sich in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sogleich ein farbloser gallertartiger Niederschlag, welcher bald kleisterartig wird; der mit Wasser und Alkohol ausgewaschene Niederschlag ist nach dem Trocknen

und Zerreiben gelblich, seine Zusammensetzung = $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 5 PbO$; nach Kraut wahrscheinlich $(C_6H_{11}O_6)_2 \cdot Pb + 4 PbO$.

Inosit wirkt nach Vohl stark purgirend.

Nitroinosit.

Wasserfreier Inosit allmählig in Salpetersäurehydrat von 1,52 eingetragen, bildet eine klare Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Schwefelsäurehydrat Nitroinosit als ein krystallinisches Pulver ausscheidet. Dasselbe bildet sich wenn Inosit in ein Gemenge von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure gebracht wird. Durch Umkrystallisiren dieses Pulvers aus siedendem Alkohol scheidet sich Hexanitroinosit $C_6H_6(NO_2)_6O_6$ in rhombischen Tafeln ab, sie sind luftbeständig, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol. Das Nitrat verpufft beim raschen Erhitzen wie auch durch den Schlag. Es wird durch Erhitzen mit concentrirten Säuren zersetzt; es löst sich in Kalilauge, die Lösung reducirt die alkalische Kupferlösung und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel aus.

Aus der Mutterlauge des Hexanitroinosits krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten Trinitroinosit $C_6H_9(NO_2)_3O_6$ in weissen Nadeln.

Wird Nitroinosit mit Salpetersäure auf Platinblech erwärmt, dann Ammoniak und Chlorcalcium zugesetzt, so zeigt sich wie beim Inosit die rosenrothe Färbung.

Fig.

Insektenpulver, persisches oder kaukasisches. Die gepulverten Blumen von *Pyrethrum roseum*, *P. caucasicum* und anderen Sorten. Das bekannte Insekten tödtende Pulver, welches besonders aus dem Kaukasus gebracht wird, ist von Rother¹⁾ aber nur unvollständig untersucht; es scheint keinen eigentlich giftigen Bestandtheil zu enthalten, sondern nur betäubend und erst bei längerer Einwirkung tödtlich zu wirken. Ein Alkaloid konnte nicht gefunden werden. Rother nimmt drei eigenthümliche Körper an, die er aber nicht rein dargestellt hat; Persicin, nach ihm der wirksame Bestandtheil der Blumen, ist ein sehr leicht lösliches Glucosid, welches einen angenehmen honigartigen Geruch zeigt; es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether oder Chloroform, verbindet sich mit Basen, und bildet damit saure und neutrale Salze. Das saure Kalisalz ist krystallisirbar und in Alkohol löslich; das neutrale Salz ist amorph und in Alkohol schwer löslich. Bei Einwirkung verdünnter Säuren zerfällt Persicin leicht in Zucker und Persiretin. Das Insektenpulver enthält auch schon Persiretin fertig gebildet; es ist schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser; es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Chloroform, Aether oder Benzol; es löst sich in wässrigen Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt.

Der wässrige Auszug wird nach Abscheidung des Persiretins durch Säure filtrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher das harzartige Persicein löst, das beim Abdampfen zurückbleibt; es hat den Geruch des Pulvers und den bitteren Geschmack; es soll aber keine nachtheilige Wirkung auf Insekten ausüben; es ist sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, aber löslich in Alkohol, Aether und Benzol und in wässrigen Alkalien. Es bildet mit den Metallsalzen unlösliche Niederschläge.

Nach Hanamann²⁾ ist der wirksame Bestandtheil des Insektenpulvers das blassgelbe durchdringend riechende ätherische Oel, welches die Insekten betäubt und tödtet.

Nach Dalsie³⁾ enthält das damaltinische Insektenpulver eine freie flüchtige Säure (wahrscheinlich das wirksame Agens des Pulvers); Aether löst eine krystallisirbare und eine ölarartige aromatisch riechende Säure; Alkohol ein harzartiges Glucosid. Nähere Untersuchung der angegebenen Bestandtheile fehlt. Fig.

Insektenwachs, chinesisches s. Wachs, chinesisches.

Insolation oder Bestrahlung s. unter Licht.

Insolinsäure syn. Terephtalsäure.

Inspissiren syn. Eindicken s. unter Abdampfen.

Inula. Die officinelle Wurzel von *Inula Helenium* L. enthält neben den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen als eigenthümlich Inulin (s. folg. Art.) und das diesem nahestehende Inuloïd (s. d. Art.) der unreifen Wurzeln, und den flüchtigen Alantcampher oder Helenin (s. S. 633) und Synanthrose (s. d. Art.).

¹⁾ Pharm. J. Trans. [3] 7, p. 72. — ²⁾ Jahresber. d. Chem. 1863, S. 613. — ³⁾ Soc. chim. Paris [2] 31, p. 542.

Inulin, Helenin, Alantin, Dahlin, Menyanthin von Trommsdorff; Synantherin, Sinistrin von Marquart¹⁾. Ein zwischen Stärkmehl und Gummi stehender Körper. Von V. Rose (1804) entdeckt. Formel $C_6H_{10}O_5$ oder vielleicht $C_{12}H_{20}O_{10}$. Inulin findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche; nach Dragendorff²⁾ aber nur in den Wurzeln der zu den Synantheren gehörenden Pflanzen; der Gehalt derselben an Inulin wechselt nach Standpunkt der Pflanzen, nach dem Alter der Wurzel und der Art ihrer Aufbewahrung; in 100 Thln. getrockneter Wurzel von *Inula Helenium* fand Dragendorff 22 bis 44 Inulin, von *Taraxacum officinale* = 24, von *Cichorium Intybus* 36, von Dahlien 34 bis 42, von *Carlina acaulis* 21, von *Lappa tomentosa* 27, von *Arnica montana* 10 Thle. Inulin. Es findet sich auch in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* im Frühjahr, nicht im Herbst; es findet sich in einer Lerp genannten Manna von *Eucalyptus dumosa* (Anderson³⁾). Nach Prantl¹²⁾ findet es sich in der Familie der Compositen; er fand in der Wurzel von *Taraxacum* 5 bis 6, von *Pyrethrum* bis zu 57 Proc. Inulin.

Es fragt sich ob die Inuline verschiedener Abstammung identisch sind; nach den Angaben von Ferrouillat und Savigny (s. unten) scheint das nicht der Fall zu sein. Lescoeur und Morelle¹³⁾ sprechen sich dagegen ebenso bestimmt für die Identität des Inulins der Alantwurzel, der Dahlienknollen und der Cichorienwurzel aus¹⁾.

Zur Darstellung von Inulin zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus*, und wäscht den Brei unter einem schwachen Strahl von kaltem Wasser; aus der abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmählig das Inulin ab. Im Fall es sich zu langsam absetzt, wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und das geronnene Eiweiss durch Coliren getrennt; nach einigen Tagen scheidet sich aus dem Filtrat das Inulin ab (Liebig⁴⁾). Nach Woskressensky⁷⁾ wird das Inulin dargestellt durch einstündiges Auskochen der Knollen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleizucker, Entbleien der von dem Niederschlage getrennten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Stehenlassen der concentrirten Lösung; das nach einiger Zeit abgeschiedene Inulin wird mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Oder man lässt den ausgepressten Saft der Knollen einige Stunden stehen, wäscht den gebildeten steifen Brei mit Wasser aus und trocknet den Rückstand (Ludwig⁵⁾). Oder man presst die zerriebenen Knollen aus, und versetzt den Saft mit dem gleichen Volum Alkohol, wodurch fremde Körper abgeschieden werden; das Filtrat vermischt man dann noch mit dem doppelten Volum Alkohol, welcher nun reines Inulin fällt²⁾.

Man erhält Inulin auch durch Auskochen der Knollen mit 2 Thln. Wasser für sich oder nach Zusatz von etwas Kreide, Eindampfen des Filtrats und Erkaltenlassen; das abgeschiedene Inulin wird mit kaltem Wasser abgewaschen, und durch Lösen in heissem Wasser und Erkaltenlassen, oder durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt (Payen⁶⁾).

Inulin durch Auswaschen mit kaltem Wasser nach Art des Stärkmehls erhalten (Synantherin von Marquart¹⁾) ist ein dem Stärkmehl ähnliches Pulver, aus mikroskopischen Körnern bestehend; das aus heissem Wasser abgeschiedene bildet eine hornartige amorphe mattweisse Masse (Sinistrin von Marquart¹⁾). Es ist ein geruchloses und geschmackloses Pulver von 1,470 specif. Gew.; es ist sehr hygroskopisch und nimmt an der Luft rasch Wasser auf, welches an trockner Luft grösstentheils, vollständig in der Wärme entweicht. Inulin löst sich in etwa 500 Thln. Wasser von 0°, in 200 Thln. von 10°; es löst sich sehr leicht in Wasser von 60°, die concentrirte Lösung ist schleimig, nicht kleisterartig; aus einer bei Siedhitze gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten weisses krystallinisches Inulin ab. Es ist in Alkohol sehr wenig löslich (0,02 in 100 Thln. 98procentigem Alkohol), unlöslich in Aether.

Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene nach links; nach Ferrouillat und Savigny⁸⁾ ist das Rotationsvermögen von verschiedenen Inulinen nicht gleich; das Inulin aus *Inula Helenium* zeigt — 32,5°; Dahlien-Inulin — 26°. Nach Lescoeur und Morelle¹³⁾ dagegen ist das Rotationsvermögen des Inulins

Inulin: 1) Ann. Ch. Pharm. 10, S. 92. — 2) Jahresber. d. Chem. 1869, S. 747. — 3) J. pr. Chem. 47, S. 449. — 4) Ann. Ch. Pharm. 2, S. 235. — 5) Arch. Pharm. 82, S. 163. — 6) Ann. ch. phys. [2] 26, p. 102. — 7) J. pr. Chem. 37, S. 309. — 8) Compt. rend. 68, p. 1571; J. pr. Chem. 107, S. 434, vgl. Schützenberger, Ann. Ch. Pharm. 160, S. 82. — 9) Ann. Ch. Pharm. 175, S. 195. — 10) Dt. chem. Ges. 1878, S. 45. — 11) Compt. rend. 68, p. 814; Chem. Centralbl. 1869, S. 681. — 12) Rep. Pharm. [3] 19, S. 513. — 13) Compt. rend. 87, p. 216. — 14) Parnell, Ann. Ch. Pharm. 39, S. 213; Crockwit, Ebend. 45, S. 184. — 15) Jahresber. d. Chem. 1872, S. 929.

der Alantwurzel, der Dahlienknollen und der Cichorienwurzel übereinstimmend = — 36,5°.

Beim längeren Kochen mit Wasser wird Inulin zersetzt, es bildet sich zunächst eine lösliche Modification; beim längeren Stehen der Lösung an der Luft scheidet sich wieder Inulin ab; wird es mit Wasser anhaltend gekocht, oder damit in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so bildet sich Levulose; zugleich bildet sich ein in Wasser lösliches durch Alkohol fällbares Product, welches alkalische Kupferlösung leichter als Inulin reducirt, und ein gummiartiger Körper, der erst beim längeren Kochen die alkalische Kupferlösung reducirt, vielleicht identisch mit dem Levulin von Ville und Joulie. Bei Einwirkung von Bleioxydhydrat auf Inulinlösung bildet sich Glucinsäure und Apogucinsäure. Wässriges Kupferoxyd-Ammoniak (Schweizer's Reagens) löst Inulin; nach einiger Zeit scheidet sich ein blauer amorpher in Säuren löslicher Niederschlag ab. Verdünnte wässrige Säuren verwandeln Inulin in Levulose, beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, aber keine Schleimsäure.

Trocknes Inulin schmilzt beim Erhitzen auf 168° unter Zersetzung.

Beim Erhitzen von Inulin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Hydrat auf 20 Wasser) bildet sich Huminsäure, Ameisensäure und Levulinsäure (Grote und Tollens⁹). Schwefelsäurehydrat löst es unter Zersetzung. Es wird durch Jod vorübergehend braun gefärbt; Inulin reducirt in der Wärme besonders bei Zusatz von Ammoniak die Salze von Blei, Kupfer oder Silber. Diastase verändert das Inulin nicht; Hefe bringt keine Gährung hervor; bei Einwirkung von Schizomyceten tritt aber leicht Gährung ein, wobei sich Alkohol und flüchtige Säuren, hauptsächlich wohl Buttersäure, bilden (Fitz¹⁰).

Inulin löst sich in Kallilauge; beim Uebersättigen mit Säuren wird es unverändert gefällt. Wässrige Inulinlösung giebt mit Barytwasser wie mit Strontian- oder Kalkwasser unlösliche Niederschläge. Wässriges Inulin löst beim Kochen Bleioxyd; es fällt die Lösung von neutralem oder basischem Bleiacetat erst nach Zusatz von Ammoniak; der weisse Niederschlag zeigt keine constante Zusammensetzung, er enthält 42 bis über 60 Proc. Blei¹⁴).

Inulin bildet beim Erhitzen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid verschiedene Acetylderivate; nach Ferrouillat und Savigny⁸) bildet das Inulin aus *Inula* hierbei andere Derivate als das aus Dahlienknollen; nach Lescoeur und Morelle¹³) bilden sie identische Derivate.

Beim Erhitzen von Inulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohr auf 160° bilden sich Acetylderivate, welche rechtsdrehend sind⁸), namentlich ein in Wasser lösliches Derivat $\alpha = +55^\circ$, und ein in Wasser unlösliches Derivat $\alpha = +35^\circ$.

Triacetylinulin⁸) $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$ bildet sich beim viertelstündigen Kochen von 1 Thl. Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, und wird durch Aether als teigige Masse gefällt, die nach dem Trocknen hellgelb und amorph ist, bitter schmeckt, sich leicht in Wasser löst und auch in Alkohol löslich ist; das Rotationsvermögen ist bei dem Inulin aus Dahlien = — 20°; bei dem aus Inulawurzel = — 32°.

Tetracetylinulin $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ bildet sich in der angegebenen Weise neben Triacetylderivaten sowie auch beim viertelstündigen Kochen von 1 Thl. Inulin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid; es ist löslich in Aether (Lescoeur und Morelle¹³).

Pentacetylinulin⁸) $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ bildet sich aus Inulin beim halbstündigen Kochen mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid; es ist in Wasser und Alkohol löslich und wird nicht durch Aether gefällt; das Rotationsvermögen = — 25°.

Hexacetylinulin $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$ bildet sich beim Erhitzen von Dahlia-Inulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid⁸). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhielten Schützenberger und Naudin¹¹) ein Hexacetylinulin, bitter schmeckend, löslich in Wasser, gegen 110° schmelzend, und beim Erkalten zu einer glasartigen durchsichtigen amorphen Masse erstarrend¹¹).

Ausserdem sind noch ein Hepta- und ein Octoacetylderivat dargestellt, aber nicht näher untersucht.

Zur quantitativen Bestimmung des Inulins empfiehlt Dragendorff¹⁵) die Wurzeln wiederholt mit Wasser auszukochen, das Filtrat nach dem Eindampfen mit 3 Vol. Alkohol zu mischen, nach 48 Stunden den Niederschlag abzufiltriren, mit Alkohol auszuwaschen, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Fruchtzucker zu verwandeln, und nach dem Sättigen der freien Säure die Zuckerlösung durch alkalische Lösung von weinsaurem Kupfer zu bestimmen.

Inuloïd nennt Popp¹⁾ eine in den Knollen von *Helianthus tuberosus* und in den Knollen der Dahlien vor ihrer Reife vorkommende lösliche, dem Inulin ähnliche Substanz. Die Zusammensetzung entspricht lufttrocken der Formel = $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$, bei 110° getrocknet = $C_{16}H_{10}O_5$. Wird der ausgepresste Saft der unreifen Knollen mit überschüssigem Bleiacetat versetzt, so scheidet sich nach etwa 12 Stunden ein weisser voluminöser Niederschlag ab, der nach dem Abwaschen und Trocknen ein amorphes weisses Pulver darstellt; es hat ein geringeres specif. Gewicht als Inulin, ist leichter in Wasser löslich als dieses; sein Rotationsvermögen ist für die getrocknete Substanz = - 34,5°. Beim Kochen mit Wasser geht es ohne Kleisterbildung in ein in Wasser leicht lösliches Gummi über; beim fortgesetzten Kochen bildet sich Levulose, leichter beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120°, oder beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure; mit Schwefelsäurehydrat bildet sich Inuloïdschwefelsäure, die beim Verdünnen mit Wasser und etwas Alkohol in Inuloïd und Schwefelsäure zerfällt.

Inuloïd schmilzt über 130° zu einer leicht löslichen Masse, über 135° bräunt es sich. Wässriges Brom oder Jod färben es nicht. Es löst sich schon in der Kälte in Kupferoxyd-Ammoniak; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupfer- oder Silberlösung wirkt es reducirend. Inuloïd löst sich in wässrigen Alkalien und in Zinkchlorid.

In wässriger alkoholischer Lösung mit Barytwasser zusammengebracht bildet sich ein Niederschlag $C_6H_{10}O_5 \cdot BaO$.

Popp ist der Ansicht, dass Inulin eine Verbindung von Inuloïd mit Synanthrose (s. d. A.) sei, dass bei Zusatz von Bleiessig zum frischen Knollensaft sich das Bleioxyd mit Synanthrose verbinde, und daher das Inuloïd sich allmählig abscheide; ebenso beim Zersetzen der Synanthrose durch Gährung. *Fg.*

Invertin, Invertirendes Ferment s. Bd. III, S. 219.

Invertzucker s. Bd. III, S. 410.

Iodolith. Ein Silicat in dem Meteorstein von Bishopville, welches nach C. U. Shepard²⁾ eckige, wenig abgerundete Körner bis $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser bildet und drei undeutliche Spaltungsrichtungen zeigt. Es ist smalteblau, wenig glasglänzend, halbdurchsichtig, leicht zerreiblich und hat H. = 5,5 bis 6,0. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu trübem graulichen Glase, welches heiss einen Stich in Amethystfarbe zeigt. Ist in Salzsäure leicht löslich, enthält keine Kalkerde und Magnesia. *Kt.*

Iolith syn. Dichroit.

Ionen, richtiger Ionten s. unter Elektrizität (Bd. II, S. 1196).

Ionnaphthin nennt Carey Lea³⁾ ein bei der Darstellung von Naphtylamin erhaltenes Nebenproduct, welches aus dem roth gefärbten Destillat nach Zusatz von verdünnten Mineralsäuren sich in Krystallen abscheidet, die schwarz sind und grünen metallischen Reflex zeigen.

Ipecacuanha. Die Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha* Richard, Brechwurzel, einem in Brasilien einheimischen Strauch, besonders in der Provinz Matto-Grosso vorkommend. In neuerer Zeit ist versucht die Pflanze in Indien zu acclimatisiren. Die Wurzel ist seit langer Zeit officinell, sie ist bräunlich oder schmutzig grau, sie ist höchstens $\frac{1}{5}$ Zoll im Durchmesser; auf dem Bruch ist sie körnig, nicht faserig, zeigt eine verhältnissmässig dicke Rindenschicht und einen dünnen Holzigen Kern. Die Ipecacuanhawurzel dient als Brechmittel, häufig auch als diaphoretisches oder schweisstreibendes Mittel; sie hat sich als kräftiges Heilmittel bei Dysenterie erwiesen.

Die Wurzel enthält eine geringe Menge eines flüchtigen unangenehm riechenden Oels, ferner Fett, Stärkmehl, ein eigenthümliches Gummi⁴⁾, eine Säure die Ipecacuanhasäure und eine Base das Emetin, welche letztere die Wirkung der Wurzel wesentlich bedingt und hauptsächlich sich in der Wurzelrinde findet (s. Bd. III, S. 17). Die Ipecacuanhasäure, hauptsächlich von Willigk⁴⁾ untersucht, lässt sich durch Bleiessig ausfällen und ist aus dem Bleisalz abgeschieden, eine röthlichbraune amorphe hygroskopische Masse von bitterem Geschmack, deren Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_7$ sein soll. Ihre Lösung färbt wässrige Eisenoxydsalze grün, bei Zusatz von Ammoniak wird die Färbung dinteswarz. *Fg.*

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 156, S. 190. — ²⁾ Liebig-Kopp's Jahresber. 1847/48, S. 1314. —

³⁾ Sill. Am. J. [2] 32, p. 211; Jahresber. d. Chem. 1861, S. 954. — ⁴⁾ Wien. Acad. Ber. 5, S. 192; J. pr. Chem. 51, S. 404.

Ipomaea. Die Knollen von *Ipomaea Purga* Hayne (*Convolvulus Purga* Wend, *Conv. Schiedeanus* Zucc.), welche Pflanze in Mexiko heimisch ist besonders an den östlichen Abhängen der Anden in einer Höhe von 5000 bis 8000 Fuss, sind die officinelle Jalapenwurzel, *Rad. s. Tubera Jalapae* (s. d. A.). Die Jalappenwurzel besteht aus unregelmässigen runden oder länglichen festen Knollen von der Grösse eines Gänseeies bis zu der einer Haselnuss, aussen braun und runzlig, innen hellbraun mit concentrischen zahlreichen glänzenden Harzzellen enthaltenden Zonen. Sie enthält in 100 Thln.: 10 bis 15 Harz, 3 bis 5 Weichharz, 20 bis 25 Zucker, 5 bis 18 Stärkmehl, 10 bis 15 braunen Extractivstoff. Das Harz der Knollen, das Jalappenharz (*Resina Jalapae*), von welchem sich nur einige Procent in Aether oder Chloroform lösen, besteht hauptsächlich aus Convolvulin (s. Bd. II, S. 792).

Die spindelförmige Wurzel von *Ipomaea Orizabensis* Ledanois (*Convolvulus orizabensis* Pell.) findet sich als *Radix Jalapae fusiformis* s. *Stipites Jalapae* im Handel, sie kommt in unregelmässigen meistens kleineren Stücken vor als die officinelle Wurzel, sie ist von hellerer Farbe; diese Wurzel enthält Harz, welches grösstentheils in Aether löslich ist, das Jalapin von Mayer (s. d. A.).

Die Wurzel von *Ipomaea Turpethum* Brown enthält ein Harz, von welchem sich nur einige Procent in Aether lösen; dieses Harz, von Spirgatis*) untersucht, wird von ihm Turpethin genannt (s. d. Art.). Fg.

Ipomaeinsäure, Ipomsäure s. unter Jalappin.

Iridium, tesseral, kleine lose Krystalle $\infty O \infty$ und abgerundete Körner in Goldsand bildend mit Spuren von Spaltbarkeit nach $\infty O \infty$ und muscheligen bis hakigem Bruche. Ist silberweiss, läuft gelblich an, ist metallisch glänzend, undurchsichtig, dehnbar, hat $H. = 6$ und spec. Gew. = 22,6 bis 23,5. Vor dem Löthrohre unveränderlich. Ir mit etwas Platin nach Svanberg**) das von Nischne Tagilsk am Ural, Prinsep***) das von Ava in Ostindien. Kt.

Iridium. Ein zur Gruppe der Platinmetalle gehörendes Element. Symbol Ir. Atomgewicht nach C. Seubert¹⁾ 193,220, wenn $H = 0,9975$ oder 192,744, wenn $H = 1$. Berzelius hatte 197 bis 198 angegeben. Das Metall wurde 1804 von Tennant isolirt; der Name ist von Iris abgeleitet und bezieht sich auf die verschiedenartigen Färbungen der Salzlösungen. Manche früher dem Iridium beigelegten Eigenschaften rühren nach Claus von einem Gehalt des geprüften Metalles an Ruthenium her. — In der Natur findet sich das Metall mit verschiedenen Platinmetallen im Platinerz, ferner als Platiniridium und als Osmiumiridium. Nach Herrmann soll auch ein Oxyd des Iridiums mit anderen Oxyden verbunden als eigenthümliches Mineral im Platinsand des Ural vorkommen.

Zur Gewinnung des reinen Iridiummetalles sind viele Methoden vorgeschlagen. Neuerdings wurde von J. Philipp²⁾ das in der Fabrik von Heräus in Hanau angewandte Verfahren zur Scheidung der Platinmetalle näher beschrieben. Der bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser ungelöst bleibende Rückstand wird zuweilen einer vorbereitenden Reinigung und Anreicherung unterworfen und dann gleich dem Osmium-Iridium durch Schmelzen mit Salpeter oder Kaliumchlorat und Aetzkali oder mit Soda und Schwefel oder durch Glühen der mit Kochsalz gemengten Substanz in einem Chlorstrome weiter verarbeitet. Zur Gewinnung der grössten bis jetzt dargestellten Iridiummasse benutzten St. Claire-Deville und H. Debray³⁾ die Aufschliessung mittelst Bariumsuperoxyd und Bariumnitrat. Zur Entfernung des Osmiums wurde das Product mit Salpetersäure destillirt, wobei Ueberosmiumsäure entwich, worauf durch Baryt aus der rückständigen Lösung unreines Iridiumoxyd niedergeschlagen wurde, dessen Lösung in Königswasser durch Zusatz von Salmiak ein etwas Ruthenium, Rhodium und Platin enthaltendes Doppelchlorid des Iridiums lieferte. Der durch Glühen desselben erhaltene unreine Iridiumschwamm wurde mit Kaliumnitrat nochmals geblüht, wobei sich durch Wasser ausziehbares rutheniumsaureres Kalium bildete. Schliesslich konnte durch Schmelzen des Rückstandes mit Blei und Ausziehen mit Salpetersäure und Königswasser das Platin sammt dem Blei entfernt werden.

*) J. pr. Chem. 92, S. 97. — **) Pogg. Ann. 34, S. 379. — ***) Asiatic researches 18, p. 279.

Iridium: 1) C. Seubert, Dt. chem. Ges. 11, S. 1767. — 2) J. Philipp, Amtl. Ber. über die Wiener Weltausst. von 1873. 3, Abthl. 1, S. 999; Dingl. pol. J. 220, S. 95. — 3) H. St. Claire-Deville u. H. Debray, Ann. ch. phys. [3] 56, p. 385; Jahresber. 1857, S. 230 u. f., 241; Compt. rend. 50, p. 1038; Ann. ch. phys. [3] 61, p. 86; Deville u. Caron, Compt. rend. 44, p. 1101; Jahresber. 1857, S. 260. — 4) Fremy, Compt. rend. 38, p. 1008; Jahresber. 1854, S. 367; C. Claus, Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat

Die zum Schmelzen einer grösseren, für die Normalmetermaasse nöthigen Iridiumquantität angewandten Apparate sind von Deville und Debray beschrieben worden. — Zur völligen Reindarstellung des Iridiums von beigemengten Spuren fremder Metalle sind zahlreiche Wege angegeben worden, doch muss hierüber auf die Originalarbeiten verwiesen werden ⁴⁾.

Das durch Glühen des Iridiumsalmiaks erhaltene Metall bildet eine graue dem Platinschwamm ähnliche Masse, welche unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt und vor dem Knallgasgebläse auf Kohle oder Kalkunterlage, wenn auch schwierig, zu einem Metallkorn zusammengeschmolzen werden kann. Dasselbe ist in der Kälte spröde, bei Weissgluth aber etwas hämmerbar. Die Farbe des Metalles steht zwischen derjenigen des Silbers und Zinns; seine Härte ist grösser als diejenige des Eisens.

Iridium ist schwieriger schmelzbar als Platin und ist in dieser Beziehung gleich hinter die schwer schmelzbarsten Metalle, Osmium und Ruthenium, anzu-reihen.

Das specif. Gewicht des Iridiumschwammes ist nach Berzelius = 15,8629; dasjenige des aus Kalium-Iridiumchlorid reducirten und der Weissgluth ausgesetzten Metalles = 15,588. Durch den galvanischen Strom geschmolzenes Iridium besass nach Children 13,68, vor dem Knallgasgebläse geschmolzenes Metall nach Bunsen 15,93, nach Hare 21,83, nach Deville und Debray's früherer Angabe 21,15, nach einer neueren ⁵⁾, von ihnen mit grosser Sorgfalt ausgeführten Bestimmung die Zahl 22,421. — Den bedeutenden Unterschied des specifischen Gewichtes bei pulverförmigem und völlig geschmolzenem Iridium leitete Berzelius von einer Allostropie her. Die spezifische Wärme des Iridiums ist zwischen 99° und 17° nach Regnault ⁶⁾ = 0,03259; die Wärmeausdehnung von 0° bis 100° nach Fizeau ⁷⁾ = 0,000708.

Iridiumschwarz, Iridiummohr wird durch Reduction des Metalles auf nassem Wege als ein nicht metallisch erscheinendes schwarzes Pulver erhalten, welches sich leicht in Königswasser löst. Durch längeres Erwärmen von Iridium-sulfatlösung mit Weingeist dargestellt, ist das Product weniger wirksam als Platin-schwarz, werden jedoch die gemischten Flüssigkeiten dem Sonnenlicht ausgesetzt, so zeigt das bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedene Product nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser und Trocknen bei 100° weit energischere Wirkung als Platinmohr. Das kleinste Stäubchen erglüht, wenn es auf ein mit Weingeist befeuchtetes Papierblatt gebracht wird und nimmt die graue Metallfarbe an. Auch bei der Reduction des Sesquichlorids oder -oxyds mittelst Ameisensäure scheidet sich Iridiumschwarz aus. Wird eine syrupdicke Lösung von Iridiumchlorid mit der doppelten Menge 80proc. Weingeistes gemischt und mit dieser Flüssigkeit Glas bestrichen und hierauf geglüht, so erscheint dasselbe mit einem zarten Iridium-spiegel überdeckt, welcher gleichfalls zündende Kraft besitzt.

Aus der Krystallform des Osmium-Iridiums schloss G. Rose ⁸⁾, dass beide Metalle isomorph seien und auch Iridium dem hexagonalen System angehöre. Da indess gediegenes Iridium zuweilen reguläre Form zeige, wie das Platin, so hielt Berzelius es für wahrscheinlich, dass alle drei genannten Metalle dimorph seien.

Beim Erhitzen an der Luft oxydirt sich nur das fein zertheilte Iridium (s. bei Oxyd); compactes dagegen nicht. Durch Schmelzen mit Salpeter wird eine schwarzgrüne, mit Indigfarbe lösliche Masse erhalten, während Kaliumhydro-sulfat, Kalihydrat oder Kalicarbonat (letztere bei Luftzutritt) beim Schmelzen das Iridium zu Sesquioxyd oxydiren.

1854; Jahresber. 1855, S. 423; Ann. Ch. Pharm. 107, S. 129 (Zusammenstell. sämmtl. früher empfohlenen Trennungsmethoden für Ir u. Pt); Jahresber. 1858, S. 213; N. Petersb. Acad. Bull. 2, p. 158; Jahresber. 1860, S. 204; Mucklé u. Wöhler, Ann. Ch. Pharm. 104, S. 368; H. Dubois, Ann. min. [5] 6, p. 518; Jahresber. 1855, S. 847; C. A. Martius, Cyanverbindungen der Platinmetalle. Dissert. Göttingen 1860; Jahresber. 1860, S. 202; W. Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34, p. 341; 37, p. 57; Chem. News 7, p. 61; 9, p. 121; Jahresber. 1863, S. 290; 1864, S. 287; C. Lea, Sill. Am. J. [2] 38, p. 81, 248; Jahresber. 1864, S. 270; W. von Schneider, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 5, S. 261; K. Birnbaum, Ann. Ch. Pharm. 139, S. 164. — ⁶⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 81, p. 839; Jahresber. 1875, S. 231. — ⁷⁾ Regnault, Ann. ch. phys. [3] 46, p. 257; 63, p. 5; Jahresber. 1856, S. 42; 1861, S. 27. — ⁸⁾ H. Fizeau, Compt. rend. 68, p. 1125; 78, p. 1205; Jahresber. 1869, S. 83. — ⁹⁾ G. Rose, Berl. Acad. Ber. 1849, S. 98, 137; Pogg. Ann. 77, S. 143. — ¹⁰⁾ Frick, Pogg. Ann. 31, S. 17. — ¹¹⁾ Gibbs, Jahresber. Chem. techn. Mittheil. 1857/58, S. 36; J. pr. Chem. 99, S. 257. — ¹²⁾ Gibbs, Jahresber. d. Chem. 1861, S. 328; 1863, S. 290; 1864, S. 287; 1871, S. 354; s. Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl. 3, S. 1281. — ¹³⁾ Dt. chem. Ges. 1871, S. 681.

Iridiumschwarz und mit Platin legirtes Iridium lösen sich in Königswasser, während compactes Metall weder von verdünnten, noch von concentrirten Säuren oder von Königswasser angegriffen wird. Durch Glühen des Metalles in Chlorgas bildet sich Sesquichlorid; pulverförmiges mit Chloralkalimetallen gemischtes Iridium liefert Chlorid.

Wird Iridium in einer Weingeistflamme erhitzt, so überzieht es sich bald mit einer kohligen Vegetation, welche beim Erhitzen an der Luft Feuer fängt, weiter glimmt und metallisches Iridium hinterlässt. Auch das übrige compact gebliebene Metall wird bei jener Behandlung mit Kohle durchdrungen. Berzelius stellte für jenes Kohlenstoffiridium die Formel IrC_4 auf. — Die Oxyde des Iridiums werden durch Erhitzen in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen oder Dämpfen unter Feuererscheinung zu Kohlenstoffiridium reducirt.

Auch Phosphor vermag das Iridium aufzunehmen. Das metallartige Product liefert beim Erhitzen an der Luft Iridiummetall und phosphorsaures Iridiumoxydul.

Die wichtigste Verwendung findet das Iridium zur Herstellung der Platin-Iridiumlegirungen. Iridiumschwarz liefert nach Frick⁹⁾ auf Porzellan eingebrannt eine vorzügliche schwarze Farbe; doch gab Elsner¹⁰⁾ an, dass bei Porzellan-Glühofenfeuer sich das Iridiumschwarz grösstentheils verflüchtigt habe.

Iridium-Aethylenverbindungen. Nach S. P. Sadtler¹²⁾ giebt Iridiumchlorid mit absolutem Alkohol und Chlorkalium resp. Chlorammonium die Verbindung $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{KCl})_2$ resp. $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ mit 2 oder 3 Mol. Wasser. Braunrothe Krystalle. *Hm.*

Iridiumbasen. Iridium vermag in Ammonium (NH_4) den Wasserstoff zu vertreten; die so entstehenden Radicale verhalten sich wie Metalle und gehen Verbindungen mit den Halogenen, mit Hydroxyl etc. ein. C. Claus betrachtete früher diese Körper als Verbindungen der Salze mit „inactivem“ Ammoniak.

1) Iridiumoxydul-Derivate. Iridosammoniumhydroxyd (Iridiumhydroxydul-Ammoniak), $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{Ir}(\text{OH})_2$. Das Hydroxyd ist nicht dargestellt, dagegen Chlorid und Sulfat. Ersteres wird durch Auflösen von Iridiumchlorür in Ammoniumcarbonat und Neutralisiren mit Salzsäure erhalten. Gelbes unlösliches Salz.

Iridodiammoniumhydroxyd $\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{Ir}(\text{OH})_2$. Hydroxyd unbekannt. Das Chlorid entsteht aus Iridosammoniumchlorid und Ammoniak. Es liefert mit Schwefelsäure das Sulfat $\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{Ir} \cdot \text{SO}_4$, welches (beim Erhitzen verpuffende) Prismen bildet.

2) Iridiumsesquioxid-Derivate. Iridiumsesquihydroxyd-Ammoniak (10NH_3) $\text{Ir}_2(\text{OH})_6$ wird aus Ammoniumiridiumsesquichlorid durch mehrwöchige Digestion mit Ammoniaklösung in verschlossenem Gefässe dargestellt. Die tief rosenrothe Flüssigkeit ist mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur Trockne zu verdampfen. Nach dem Ausziehen mit wenig Wasser bleibt ein fleischfarbenes Pulver, welches beim Umkrystallisiren aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser das Iridiumsesquichlorid-Ammoniak liefert. Durch Digestion desselben mit Silberoxyd und Wasser entsteht eine rosenrothe, alkalische Lösung der Base, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigt. Dieselben sind fleischfarben und mit Ausnahme des Chlorids in Wasser leicht löslich. Das Carbonat $(10\text{NH}_3)\text{Ir}_2(\text{CO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigen der Base mit Kohlensäure erhalten, reagirt alkalisch und bildet ein fein krystallinisches Pulver. Das Sulfat $(10\text{NH}_3)\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$ und das Nitrat besitzen neutrale Reaction.

3) Iridiumoxyd-Derivate. Irididdiammoniumhydroxyd, Iridiumhydroxyd-Ammoniak $(4\text{NH}_3)\text{Ir}(\text{OH})_4$ ist nicht dargestellt; das Chloronitrat $(4\text{NH}_3)\text{Ir}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2$ entsteht beim Erwärmen von Iridosammoniumchlorid mit concentrirter Salpetersäure als gelbliches Salz, in dessen Lösung Silbernitrat in der Kälte kein Chlor fällt. Beim Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in die grünlichen Nadeln des Chlorosulfats $(4\text{NH}_3)\text{Ir}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$ über. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert das Chloronitrat das Chlorid $(4\text{NH}_3)\text{IrCl}_4$ als violettes Pulver, welches aus Wasser in Octäedern krystallisirt. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Chlorids nur die Hälfte des Chlors.

Iridiumbasen: ¹⁾ Skoblikoff, Petersb. Acad. Bull. *11*, p. 25; Ann. Ch. Pharm. *84*, S. 275; C. Claus, Petersb. Acad. Bull. *13*, p. 97; J. pr. Chem. *63*, S. 99; Jahresber. 1854, S. 369; Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat 1854; Jahresber. 1855, S. 434; Ann. Ch. Pharm. *98*, S. 317; Weltzien, Ann. Ch. Pharm. *97*, S. 19; Gibbs u. Genth, Jahresber. 1858, S. 214; K. Birnbaum, Dt. chem. Ges. *12*, S. 1544.

Iridium bildet nach Gibbs und Genth auch eine dem Xantho-Kobaltoxyd entsprechende Base.

Neuerdings beschrieb K. Birnbaum die Darstellung des Salzes einer neuen Iridiumbase von der empirischen Zusammensetzung $\text{Ir}_2\text{Na}_3(\text{NH}_3)_9(\text{SO}_3)_6, 10\text{H}_2\text{O}$. Als Ausgangsmaterial diente das Iridiumsulfid-Natriumsulfid Doppelsalz, welches mit Salzsäure und hierauf mit Ammoniak behandelt farblose Krystalle der Verbindung lieferte. Als das derselben zu Grunde liegende Radical ist das Iridammonium $[(\text{NH}_3)_6\text{Ir}_2]$ anzusehen.

Hmn.

Iridiumblausäure s. S. 809.

Iridiumbromide ¹⁾. Iridium wird von Brom nicht direct angegriffen und auch von Bromwasserstoff-Salpetersäure nicht gelöst.

1) Sesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus der Lösung des blauen Hydroxyds in Bromwasserstoffsäure beim Verdunsten im Vacuum neben Wasserstoffiridiumsesquibromid in hell olivengrünen Nadeln aus. In Wasser zu einer grünlichen Flüssigkeit löslich, welche durch Oxydationsmittel blau wird.

Wasserstoff-Iridiumsesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{HBr} + 6\text{H}_2\text{O}$. Bildet stahlblaue, im durchfallenden Licht braunroth erscheinende Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, hygroskopisch und entlässt bei 100° nur Wasser.

Ammonium-Iridiumsesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Durch Reduction des Bromiddoppelsalzes mittelst schwefeliger Säure und Neutralisirung mit Ammoniumcarbonat darzustellen. Olivengrünes Krystallpulver.

Kalium-Iridiumsesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{KBr} + 6\text{H}_2\text{O}$. Wird auf analoge Weise oder durch Reduction von Iridiumchloridlösung mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von Bromkalium dargestellt. Olivengrüne Nadeln.

Natrium-Iridiumsesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{NaBr} + 24\text{H}_2\text{O}$. Durch Zusammenbringen der betreffenden Bromide, sowie durch Eindampfen einer mit Bromnatrium versetzten Iridiumchloridlösung darstellbar. Dunkel olivengrüne, sehr leicht lösliche Rhomboëder.

Quecksilberbromür-Iridiumsesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 3\text{Hg}_2\text{Br}_2$ (?). Ist ein gelber Niederschlag, welcher sich bei Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat zu einer Lösung von Iridiumbromid oder -sesquibromid abscheidet.

Silber-Iridiumsesquibromid $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{AgBr}$. Wird aus den Doppelsalzen des Chlorids oder Sesquichlorids durch Silbernitratlösung als grünlicher flockiger Niederschlag gefällt.

2) Iridiumbromid (Wasserstoff-Iridiumbromid?). Beim Auflösen des blauen Hydroxyds in Bromwasserstoffsäure oder bei Zusatz von Siliciumfluorwasserstoff zum Kalium-Iridiumbromid entsteht eine blaue Lösung, welche beim Eindampfen Brom verliert, bei Zusatz von Salpetersäure aber nach dem Eindampfen eine blaue zerfliessliche Krystallmasse hinterlässt, welche in Wasser und in Weingeist leicht löslich ist.

Ammonium-Iridiumbromid $\text{IrBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$. Scheidet sich nach dem Eintragen von Iridiumsalmiak in heisse Bromnatriumlösung beim Erkalten in schwarzblauen Octaëdern aus.

Kalium-Iridiumbromid $\text{IrBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$. Iridiumchlorid- oder Natrium-Iridiumchlorid- oder Iridiumsalmiak-Lösung liefern beim Erwärmen mit concentrirter Bromkaliumlösung eine grüne, später blaue Flüssigkeit, aus welcher sich schwarzblaue Krystalle der Verbindung absetzen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Natrium-Iridiumbromid. Die Lösung des Iridiumchlorids giebt beim Eindampfen mit Bromnatrium unter Salpetersäurezusatz einen blauen Syrup, aus welchem sich neben anderen Krystallen auch blaue Nadeln abscheiden.

Hmn.

Iridiumchloride ¹⁾. 1) Iridiumchlorür IrCl_2 . Bildet sich nach Berzelius neben Sesquichlorid beim Erhitzen von Iridiumschwamm oder Iridiumsulfid in Chlorgas. Olivengrüne, in Säuren unlösliche Masse. Beim Erhitzen des Iridiumchlorids scheint ebenfalls Chlorür gebildet zu werden. Grünliche Doppelsalze des Chlorürs scheinen sich beim Erwärmen von Iridiumsesquichloridlösung mit Salmiak

Iridiumbromide: ¹⁾ K. Birnbaum, Ann. Ch. Pharm. 133, S. 161; Inaug.-Dissert. Göttingen 1864; Jahresber. 1864, S. 292.

Iridiumchloride: ¹⁾ Karmrodt u. Uhrlaub, Ann. Ch. Pharm. 81, S. 120; C. Claus, Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat 1854; Jahresber. 1855, S. 433; Ann. Ch. Pharm. 107, S. 129; Marnignac, Jahresber. 1855, S. 433; C. Seubert, Dt. chem. Ges. 11, S. 1761; Herrmann, Pogg. Ann. 37, S. 407.

neben Ammonium-Iridiumchlorid oder auf Zusatz von Chlornatrium zu einer salzsauren Lösung von Iridiumchlorür (?) zu bilden. Die Existenz des Chlorürs ist indess nach Claus zweifelhaft.

2) Iridiums sesquichlorid Ir_2Cl_6 . Wird in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen eines Alkali-Iridiums sesquichloriddoppelsalzes mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Hell olivengrün, in Wasser und Säuren unlöslich. Das Salz $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung des blauen Hydroxyds dargestellt.

Ammonium-Iridiums sesquichlorid $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Kann durch Reduction von Iridiumsalmiaklösung mittelst Schwefelwasserstoff oder durch Umsetzung des Natriumdoppelchlorids mit Salmiak in dunkel olivengrünen, roth durchscheinenden, rhombischen Krystallen erhalten werden.

Kalium-Iridiums sesquichlorid $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Entsteht durch Reduction von Kalium-Iridiumchlorid mit Schwefelwasserstoff oder schwefeliger Säure unter Zusatz von Chlorkalium, sowie beim Glühen jenes Doppelchlorids für sich oder mit Kaliumcarbonat. Hell olivengrüne glänzende Prismen, die sich in Wasser zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit lösen. Die Lösung dieses Salzes wird beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfidflösung roth und scheidet hellrothe Krystalle eines complicirten Doppelsalzes aus; aus der Mutterlauge wird durch Wasserzusatz eine amorphe gelbe Masse von wechselnder Zusammensetzung niedergeschlagen.

Luteokobalt-Iridiums sesquichlorid $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot (12\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2)\text{Cl}_6$. Aus dem Kaliumdoppelsalz und Luteokobaltchlorid zu erhalten. Gelbes Pulver.

Natrium-Iridiums sesquichlorid $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} + 24\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Glühen des von der Platingewinnung herrührenden Rückstandes mit Chlornatrium im Chlorstrome dargestellt. Es bildet olivengrüne rhomboëdrische Krystalle, die sich mit braunrother (nach Claus mit olivengrüner) Farbe in Wasser auflösen. Mit salpêtresaugem Natrium oder Barium bildet Iridiums sesquichlorid zwei complicirt zusammengesetzte Doppelsalze.

Quecksilberchlorür-Iridiums sesquichlorid $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (?). Entsteht als hell ockergelber Niederschlag bei Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat zu Iridiumchlorid- oder -sesquichloridlösung.

Silber-Iridiums sesquichlorid $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{AgCl}$. Natrium-Iridiumchloridlösung giebt mit Silbernitrat nach vorübergehender Bläuung eine weisse unlösliche Verbindung von jener Zusammensetzung. Bei Berührung mit Ammoniak wird die Substanz krystallinisch (Claus). Natrium-Iridiums sesquichlorid liefert mit Silberlösung einen grünbräunlichen Niederschlag, der durch Ammoniak dunkler wird (Karmrodt u. Uhrlaub). Nach Rose ist der Niederschlag bräunlichweiss und wird durch Ammoniak weiss. Aus der Lösung des früher erwähnten complicirten Bariumdoppelsalzes wird durch Silbernitrat ebenfalls die weisse Verbindung erhalten.

3) Iridiumchlorid IrCl_4 . Dasselbe wird erhalten durch Auflösen von Iridiumschwarz oder Iridiums sesquichlorid in Königswasser, oder durch Lösen des blauen Hydroxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Einleiten von Chlorgas in Iridiumsalmiaklösung und durch Zusatz von Siliciumfluorwasserstoffsäure zu Kalium-Iridiumchlorid. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Chlorid als schwarze Masse oder als braunschwarze Tetraëder; gleichzeitig bildet sich etwas Sesquichlorid. Die Verbindung ist hygroskopisch; ihre concentrirte Lösung erscheint fast schwarz, die verdünnte rothgelb. Beim Kochen der Lösung entsteht unter Chloraustritt Iridiums sesquichlorid.

Ammonium-Iridiumchlorid, Iridiumsalmiak $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Scheidet sich bei Zusatz von Salmiaklösung zur concentrirten Lösung des Chlorids oder des Natriumdoppelchlorids als dunkelrothes Krystallpulver aus. Die Verbindung ist isomorph mit Platinsalmiak, löst sich in 20 Thln. kaltem Wasser und hinterlässt beim Glühen Iridiumschwamm.

Kalium-Iridiumchlorid $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$. Bildet sich beim Ueberleiten von Chlorgas über ein erhitztes Gemenge von Iridiumschwamm mit Chlorkalium und beim Vermischen der Lösungen von Iridiumchlorid und Chlorkalium. Dunkelrothes octaëdrisches Krystallpulver, das sich nicht in Alkohol, wohl aber in 15 Thln. kochendem Wasser zu einer tief rothen Flüssigkeit löst.

Natrium-Iridiumchlorid $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Ueberleiten von Chlorgas über ein erhitztes Gemenge von Iridiumschwamm und Chlornatrium dargestellt und bildet leicht lösliche schwarze Tafeln.

Luteokobalt-Iridiumchlorid $3\text{IrCl}_4 \cdot (12\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2)\text{Cl}_6$. Aus Iridiumchloridlösung und Luteokobaltchlorid. Bei Anwendung von Luteokobalt-Platin-

chlorid lässt sich in Platinlösungen die geringste Spur Iridium durch die Bildung jenes unlöslichen Körpers erkennen.

Osmium-Kalium-Iridiumchlorid. Ein von Herrmann erhaltenes Salz besass 26,6 Proc. Ir.

Ein Iridiumoxychlorid soll nach Berzelius als gelbbrauner Niederschlag bei Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat zu Kalium-Iridiumchloridlösung ausgeschieden werden.

Eine eigenthümliche Säure von der Formel $\text{IrCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ wurde von C. Seubert in orangerothern Krystallen erhalten. Sie treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus und bildet die Salze $\text{IrCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{IrCl}_2 \cdot \text{SO}_3(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Hmn.

Iridiumcyanide ¹⁾. Wasserstoff-Iridiumsesquicyanid, Iridiumsesquicyanid-Cyanwasserstoff, Iridiumblausäure $\text{Ir}_2\text{Cy}_6 \cdot 6\text{HCy}$. Wird durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen, welcher bei seiner Verdunstung die Säure in Gestalt weisser Krystallkrusten hinterlässt. Dieselben sind in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösung röthet blaues Lackmuspapier.

Iridiumsesquicyanid-Bariumcyanid $\text{Ir}_2\text{Cy}_6 \cdot 3\text{BaCy}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$. Lässt sich durch Zerlegung der Kupferverbindung durch Bariumhydroxyd darstellen und bildet grosse, an der Luft verwitternde Krystalle, welche in Wasser und in Weingeist leicht löslich sind.

Iridiumsesquicyanid-Kaliumcyanid $\text{Ir}_2\text{Cy}_6 \cdot 6\text{KCy}$. Wird aus dem Kupfersalz durch Zerlegung mittelst Kaliumhydroxyd in Krystallen erhalten.

Die löslichen Iridiumsesquicyanidverbindungen geben mit Kupfersalzen hellblaue, mit Quecksilberoxydul-, Zink- und Eisenoxydulsalzen weisse, mit Eisenoxydsalzen gelbe Niederschläge. Das Bleisalz bildet weisse Krystalle.

Iridiumcyanür-Kaliumcyanid $\text{IrCy}_2 \cdot 4\text{KCy}$. Wird ein Gemenge von Blutlaugensalz und pulverförmigem Iridium längere Zeit gelinde geglüht, und die Masse hierauf mit heissem Wasser ausgezogen, so scheiden sich zuletzt Krystalle obiger Verbindung aus der Lösung ab. Sie bilden wasserhelle vierseitige Säulen, deren Lösung mit Quecksilberoxydulnitrat einen gelbweissen Niederschlag erzeugt, welcher beim Glühen in einer Retorte ein graues Pulver, vielleicht Iridiumcyanür, liefert. Hmn.

Iridiumerz. In Südamerika in Goldsand lose licht stahlgraue Körner bildend mit spec. Gew. = 19,5. Enthält nach Thomson *) 72,9 Iridium, 2,6 Eisen und vielleicht Osmium als Rest. Kl.

Iridiumjodide ¹⁾. Iridiummetall vereinigt sich nicht direct mit Jod.

1) Iridiumjodür. Durch Einleiten von gasförmiger schwefeliger Säure zu in Wasser suspendirtem Iridiumjodid entsteht ein brauner, wenig löslicher Körper, welcher vielleicht jene Verbindung darstellt.

Ammonium-Iridiumjodür $\text{Ir}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$. Scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Iridiumsalmiak in kochender Kaliumjodidlösung als schwarzes Krystallpulver aus.

2) Iridiumsesquijodid Ir_2J_6 . Soll als schwärzlicher Krystallniederschlag bei Zusatz von Salmiak zu der Lösung des Kalium-Iridiumjodids ausgeschieden werden.

Ammonium-Iridiumsesquijodid $\text{Ir}_2\text{J}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich beim Eindampfen der Lösung des Iridiumsalmiaks in kochender Jodkaliumlösung nach dem Jodürdoppelsalz (s. oben) aus, und bildet in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Kalium-Iridiumsesquijodid $\text{Ir}_2\text{J}_6 \cdot 6\text{KJ}$. Wird dargestellt durch Reduction von Iridiumchloridlösung mittelst Schwefelwasserstoff und Zusatz von Jodkaliumlösung. Grün glänzendes Krystallpulver.

Silber-Iridiumsesquijodid. Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Kalium-Iridiumjodid scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag aus.

3) Iridiumjodid IrJ_4 . Ist ein schwarzes Pulver, welches sich beim Kochen von Iridiumchloridlösung mit Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure abscheidet.

Iridiumcyanide: ¹⁾ K. Birnbaum, Ann. Ch. Pharm. 133, S. 161; C. A. Martius, Ebend. 117, S. 371; Döbereiner, Pogg. Ann. 37, S. 548; Wöhler u. Booth, Pogg. Ann. 31, S. 161; C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 42, S. 139.

*) Phil. Transact. 1805, p. 316.

Iridiumjodide: ¹⁾ Oppler, Ueber Jodverbindungen des Iridiums. Dissert. Göttingen 1857; Jahresber. 1857, S. 263.

Ammonium-Iridiumjodid. Die Lösung von Iridiumsalmiak in concentrirter Jodkaliumlösung liefert nach einigen Wochen dunkelbraune Krystalle jenes Salzes, welches sich (auch in wässriger Lösung) beim Erhitzen leicht zersetzt.

Kalium-Iridiumjodid $\text{IrJ}_4 \cdot 2\text{KJ}$. Wird durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Iridiumjodid oder Iridiumchlorid und Jodkalium erhalten. Eine geringe Menge der Verbindung entsteht auch beim Ueberleiten von Joddampf über ein erhitztes Gemenge aus fein zertheiltem Iridium und Jodkalium. Metallglänzende undurchsichtige dunkle Krystalle, welche sich mit rubinrother Farbe in Wasser lösen.

Natrium-Iridiumjodid $\text{IrJ}_4 \cdot 2\text{NaJ}$. Wird wie die Kaliumverbindung dargestellt. Dunkel braungrünes Krystallpulver; die Lösung ist purpuroth. *Hmn.*

Iridiumlegirungen. Blei und Iridium. 1 Thl. Iridium und 8 Thle. Blei vereinigen sich bei starker Rothgluth zu einer ductilen harten Legirung.

Gold und Iridium. Goldähnliche dehnbare Verbindung, aus welcher bei Behandlung mit Königswasser das Iridium als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Kupfer und Iridium. 1 Thl. Iridium und 4 Thle. Kupfer liefern bei Weissgluth eine röthliche ductile Legirung, welche viel härter ist als Kupfer.

Osmium-Iridium. Osmium-Iridiumhaltige Mineralien sind der Sysserskit, der Newjanskit und der Irit, welcher jedoch kein einheitliches Mineral bildet. Wöhler fand Osmium-Iridium in verarbeitetem Golde. Mit dem 33fachen an Eisen legirt giebt das Osmium-Iridium ein bläuliches Gemisch, welches ohne Kohlegehalt sich wie Stahl etwas härten lässt und viel langsamer rostet als Stahl¹⁾. Wird Osmium-Iridium als positiver Pol in Natronlauge gebracht, so färbt sich das Alkali sogleich gelb, in kurzer Zeit erscheint die Flüssigkeit orange gelb und enthält osmiumsaures und ruthensaures Alkali; durch Salpetersäure wird sie schwarz gefällt. Der negative Pol schwärzt sich allmähig durch reducirtes Metall (Wöhler²⁾).

Platin und Iridium. Iridiumgehalt macht das Platin härter und widerstandsfähiger gegen Feuer und chemische Agentien. 1 Thl. Iridium und 10 Thle. Platin im Knallgasgebläse zusammengesmolzen liefern ein ductiles schwerer als Platin schmelzendes Metall. Platin mit 15 bis 20 Proc. Iridium legirt wird von Königswasser schwer angegriffen. Platin-Iridiumlegirung mit 10 Proc. Iridium besitzt nach St. Claire-Deville u. Debray³⁾ denselben Ausdehnungscoefficienten wie das aus unreinem Platin hergestellte Originalmetall der französischen Archive⁴⁾. Die Herstellung einer 250 Kilo schweren 90 Proc. Platin und 10 Proc. Iridium enthaltenden Metalllegirung für die Normalmeter, deren Anfertigung eine 1872 in Paris versammelte internationale Commission beschlossen hatte, wurde von Morin⁵⁾ näher beschrieben. Das specif. Gewicht verschiedener Platin-Iridiumlegirungen bestimmten St. Claire-Deville und Debray.

Natürliches Platin-Iridium ist zuweilen in Octaedern krystallisirt.

Platin-Iridium-Rhodium- und Platin-Iridium-Rhodium-Zinnlegirungen wurden von Deville und Debray dargestellt. Die Verbindung $(\text{Pt Ir Rh})_2 \text{Sn}_3$ wird durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile mit überschüssigem Zinn erhalten; nach Entfernung des ungebundenen Zinns mittelst Salzsäure bleibt die Verbindung krystallinisch zurück.

Quecksilber-Iridium. Durch Eintragen von Natriumamalgam in die Lösung von Natrium-Iridiumchlorid wird ein dickflüssiges Amalgam erhalten, welches beim Glühen schwarzes Iridiumpulver hinterlässt.

Ruthenium-Iridium. Eine Legirung aus 8 Thln. Ruthenium und 1 Thl. Iridium hat das specif. Gewicht 14 (Deville und Debray).

Silber vereinigt sich mit Iridium nur unvollständig.

Zinn-Iridium ist nicht krystallisirbar.

Zinn und Iridium. 1 Thl. Iridium und 4 Thle. Zinn liefern bei starker Glühhitze eine harte krystallisirende Legirung. Beim Schmelzen von Osmium-Iridium mit 5 bis 6 Thln. Zinn im Kohletiegel werden nach langsamem Erkalten und Ausziehen des Zinns mittelst Salzsäure neben pulverigem Osmiummetall auch glänzende Würfel von der Formel Ir Sn_2 erhalten. *Hmn.*

Iridiummohr s. S. 805.

Iridiumlegirungen: ¹⁾ Faraday u. Stodart, Ann. ch. phys. 21, p. 73. — ²⁾ F. Wöhler, Ann. Ch. Pharm. 146, S. 375. — ³⁾ St. Claire-Deville u. Debray, N. Arch. ph. nat. 48, S. 45; Jahresber. 1873, S. 291; Compt. rend. 81, p. 839; Jahresber. 1875, S. 231. — ⁴⁾ Fizeau, Compt. rend. 78, p. 1205. — ⁵⁾ Morin, Ebend. 78, p. 1502; Jahresber. 1874, S. 1065; s. auch unter Iridiummetall.

Iridiumoxyde. Iridium verbindet sich in fein zertheiltem Zustande beim Erhitzen in Sauerstoffgas mit demselben, doch wird das Oxydationsproduct bei stärkerem Erhitzen wieder zersetzt. Die Dissociationstension bei diesem Vorgange wurde von Deville¹⁾ bei Temperaturen zwischen 882,8° und 1139° bestimmt. Das Oxyd zersetzt sich an der Luft schon unter derjenigen Temperatur, bei welcher das Iridiummetall aufhört sich zu oxydiren.

1) Iridiumoxydul (IrO_2) soll sich nach Berzelius beim Kochen des Chlorürs mit Kalilauge als schwarzes Pulver abscheiden. Etwas Oxydul bleibt auch mit rother Farbe in der Lauge gelöst.

Aus Schwefligsäure-Doppelsalzen des Iridiums lässt sich Iridiumoxydul durch Erhitzen mit Kaliumcarbonat im Kohlensäurestrom gewinnen (Claus). Wasserhaltiges Oxydul entsteht nach Berzelius durch Fällung einer Kalium-Iridiumchlorürlösung mit Kaliumcarbonat als graugrüner Niederschlag, welcher sich in Salpetersäure mit grüner Farbe löst. In reinem Zustande scheint das Oxydul noch nicht erhalten worden zu sein.

Iridiumoxydulsalze. Iridiumchlorür und dessen Verbindungen s. oben.

Schwefligsaures Iridiumoxydul-Kalium ($\text{IrO}_2 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{SO}_2$), aus Kalium-Iridiumssequichlorid und Kaliumhydrosulfit. Weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver, dessen Lösung in Salzsäure beim Abdampfen hellgelbe Prismen von Schwefligsaurem Iridiumoxydul-Chlorkalium $\text{IrSO}_3 \cdot 6\text{KCl}$ liefert. Schwefelsaures Iridiumoxydul ist nicht genau bekannt. Braungüne amorphe Masse.

2) Iridiumssequioxyd Ir_2O_3 . Wird dargestellt durch Schmelzen von Kalium-Iridiumchlorid mit Kaliumcarbonat und Auslaugen der Schmelze mit Salmiak haltigem Wasser. Blauschwarzes Pulver, welches erst bei stärkerer Glühhitze in seine Bestandtheile zerfällt, durch Wasserstoff aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterhitzung reducirt wird. Es sind zwei Hydrate des Sesquioxids bekannt. Die schwarze, in Säuren unlösliche Verbindung $\text{Ir}_2(\text{OH})_6$ entsteht bei Zusatz von Kali und Weingeist zu der Lösung von Natrium-Iridiumchlorid. Das gelblichgrüne, wahrscheinlich 5 Mol. Wasser enthaltende Hydrat bildet sich bei Zusatz von Kali zu der Lösung eines Iridiumssequichloriddoppelsalzes. Der Niederschlag ist in überschüssigem Alkali löslich und oxydirt sich äusserst leicht zu blauem Hydroxyd.

Iridiumssequioxydsalze. Salpetrigsaures Iridiumssequioxyd-Kalium $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Grünlichgelbe, in Wasser lösliche Nadeln. Salpetrigsaures Iridiumssequioxyd-Natrium. Analog zusammengesetzt.

Salpetrigsaures Iridiumssequioxyd-Kalium-Kalium-Iridiumssequichlorid $3[\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6\text{K}_2\text{O}] \cdot \text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl}$.

Salpetrigsaures Iridiumssequioxyd-, salpetrigsaures Kobaltoxyd-Ammoniak. Zwei unlösliche Verbindungen: $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6(10\text{NH}_3\text{CO}_2)$ und $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6(12\text{NH}_3\text{CO}_2)$.

Salpetrigsaures Iridiumssequioxyd-Quecksilberoxyd

$\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6\text{Hg}_3$. Unlösliches hellgelbes Pulver.

Salpetrigsaures Iridiumssequioxyd-Silberoxyd $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6\text{Ag}_6$. Weisse Nadeln.

Saures salpetrigsaures Iridiumssequioxyd $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12} \cdot 6\text{H}_6$. Blassgelbe leicht lösliche Nadeln.

Schwefligsaures Iridiumssequioxyd $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich beim Verdunsten der durch Einleiten von Schwefligsäuregas zu in Wasser suspendirtem Iridiumhydroxyd erhaltenen Lösung als hellgelber krystallinischer Niederschlag ab. — Wird zu der olivengrünen Mutterlauge Kalium- oder Natriumcarbonat gefügt, so dass noch kein Niederschlag entsteht, so scheidet sich beim Stehen der Flüssigkeit ein bräunlicher Niederschlag ab, welcher ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Ir}_2\text{K}_6(\text{SO}_3)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{Ir}_2\text{Na}_6(\text{SO}_3)_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ ist. Bei Anwendung von Ammoniumsalsz entsteht $\text{Ir}_2(\text{NH}_4)_6(\text{SO}_3)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Schwefligsaures Iridiumssequioxyd-Iridiumssequichlorid-Chlorkalium $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Rothe Prismen.

Schwefelsaures Iridiumssequioxyd. Nicht genau bekannt. Bräunliche amorphe Masse.

Iridiumoxyde: 1) St. Claire-Deville, *Compt. rend.* 86, p. 441; *Dt. chem. Ges.* 12, S. 365. — 2) Claus, N. Petersb. Acad. Bull. 2, p. 158; *Jahresber.* 1860, S. 207, 209 Anmerk.; K. Birnbaum, *Ann. Ch. Pharm.* 136, S. 177; C. Seubert, *Dt. chem. Ges.* 11, S. 1761; W. Gibbs, *Dt. chem. Ges.* 4, S. 280.

Iridiums Sesquioxyd-Calciumoxyd $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$. Ist der gelbe Niederschlag, welchen Kalkwasser in Iridiums sesquichloridlösung hervorbringt²⁾.

3) Iridiumoxyd IrO_2 . Das Hydrat $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht als indigoblauer Niederschlag beim Kochen einer Iridiumchlorid- oder Iridiums sesquichloridlösung mit Aetzalkalien, Alkalicarbonaten oder Borax. Beim Erhitzen in Kohlensäuregas erglüht es, entlässt das Wasser und nimmt eine schwarze Farbe an. In Salzsäure löst sich die Verbindung langsam zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher Kali das blaue Hydrat fällt. Beim Erhitzen wird die Lösung braun. — Bei längerem Glühen von Iridium mit Salpeter entsteht eine schwarzgrüne Masse, welche sich theilweise mit dunkelblauer Farbe in Wasser löst, während saures Iridiumsaures Kalium als krystallinisches schwarzblaues Pulver zurückbleibt, welches sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung löst (Claus).

Iridiumoxyd-Bleioxyd $\text{IrO}_2 \cdot \text{PbO}$. Bildet ein glänzendes Krystallpulver, welches beim Zusammenschmelzen von Iridium mit Bleiglätte und Kohle erhalten wird (Debray und Deville).

Iridiumoxyd-Calciumoxyd ist eine blaue Verbindung, die bei der Fällung der salzsauren Lösung des blauen Iridiumhydroxyds durch Kalkmilch gebildet wird. Schwefligsaures Iridiumoxyd (basisch) $\text{IrSO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wird bei der Darstellung des schwefligsauren Sesquioxyds als Nebenproduct erhalten. Schwarzbraune, in Wasser unlösliche Masse.

Eine Reihe von hexatomigen Verbindungen des Iridiums, welche mit den salpetrigsauren Kobaltsalzen grosse Aehnlichkeit haben, erwähnte W. Gibbs. *Hmn.*

Iridiumsulfide. Iridium nimmt beim Glühen in Schwefeldampf Schwefel auf. Das Iridiumsulfür IrS erhält man als schwarzblaue Masse durch Glühen des Sulfids oder Sesquisulfids bei Luftabschluss. Unlöslich in Säuren und Königswasser.

Iridiumoxydulsalzlösungen geben nach Berzelius mit Schwefelwasserstoff einen gelbbraunen Niederschlag von Sulfür, welcher schon von kalter Salpetersäure oxydirt und von Kaliumsulfid aufgelöst wird.

Iridiums sesquisulfid Ir_2S_3 . Wird durch Schwefelwasserstoff aus Sesquioxidlösungen als brauner Niederschlag abgeschieden.

Iridiumsulfid IrS_2 . Entsteht beim Glühen von Iridiumsalmiak mit Schwefel oder beim Glühen von Iridiumpulver mit Schwefel und Alkalicarbonat. Die grüne wässrige Lösung der Schmelze enthält Iridiumsulfid in Schwefelkalium gelöst. Aus Iridiumchloridlösung wird nach Berzelius und Fellenberg das Sulfid durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; sowie beim Vermischen einer alkoholischen Iridiumchloridlösung mit Schwefelkohlenstoff (Böttger). Schwarzes oder braunes Pulver, das sich in Königswasser löst und beim Glühen an der Luft Iridiummetall hinterlässt.

Nach Angabe von Claus wird Iridiumchloridlösung durch Schwefelwasserstoff zunächst zu Chlorür reducirt, wobei Entfärbung und Schwefelabscheidung zu beobachten ist; später schlägt sich braunes Schwefeliridium nieder (s. auch Darstellung der Sesquichloriddoppelsalze). *Hmn.*

Iridiumverbindungen. Eigenschaften, Erkennung und Bestimmung. Iridiumverbindungen werden durch Soda in der oberen Oxydationsflamme der Bunsen'schen Lampe zu Metall reducirt, welches nach dem Zerreiben ein graues, nicht ductiles, in Königswasser unlösliches Pulver bildet (Bunsen¹⁾).

Die Alkalimetall-Doppelchloride des Iridiums sesquichlorids lösen sich in Wasser mit grüner Farbe und können in dieser Lösung durch folgende Reactionen erkannt werden.

Kaliumhydroxyd färbt die Lösung gelb unter Bildung eines geringen grünen Niederschlages; beim Erhitzen entsteht jedoch eine schwarze Fällung. Während des Erkaltens an der Luft tritt in Folge von Oxydation violettblaue Färbung der Flüssigkeit ein. Ammoniak und Alkalicarbonate verhalten sich beim Erhitzen der Lösung dem Kaliumhydroxyd analog, während sie in der Kälte nicht reagiren.

Bariumcarbonat bewirkt keine Fällung; Oxalsäure verändert die Flüssigkeit auch beim Erhitzen nicht, während Natriumformiat im letzteren Falle Iridiummetall als schwarzen Niederschlag abscheidet. Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid färben die Lösung braun, aber erst beim Erhitzen scheidet sich braunes Schwefeliridium aus. Chlorwasser oder Salpetersäure

Iridiumverbindungen: ¹⁾ Bunsen, Ann. Ch. Pharm. 138, S. 257. — ²⁾ Brunner, Pogg. Ann. 122, S. 153; bezügl. der älteren Literatur s. Gmelin-Kraut's Handb. — ³⁾ s. auch Rose, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. 2, S. 212, 240, 247, 935.

verwandelt die grüne Flüssigkeit in braune Tetrachloridlösung. Silbernitrat erzeugt einen bräunlichweissen, durch Ammoniak weiss werdenden Niederschlag von Silber-Iridiumsesequichlorid.

Die Lösung des Iridiumchlorids oder seiner Doppelsalze ist durch eine dunkel rothbraune Farbe ausgezeichnet und leicht von Platinlösungen hierdurch zu unterscheiden. Als weiteres Merkmal dient das Verhalten der Iridiumlösung gegen Kalilauge, welche eine grünliche Färbung der Lösung unter gleichzeitiger Ausfällung von ein wenig dunkelbraunem Kalium-Iridiumchlorid veranlasst. Wird die Flüssigkeit erhitzt und hierauf längere Zeit der Luft ausgesetzt, so nimmt sie erst eine röthliche, dann schön blaue Farbe an und hinterlässt beim Eintrocknen einen in Wasser unlöslichen Rückstand von Iridiumoxyd. Ammoniak im Ueberschuss bewirkt ebenfalls unter Entfärbung einen geringen bräunlichschwarzen Niederschlag; beim Kochen, sobald das Ammoniak entwichen ist, färbt sich die Flüssigkeit in Folge eintretender Oxydation blau. Alkalicarbonate erzeugen zunächst einen hell rothbraunen Niederschlag, der sich aber allmählig von selbst auflöst. Chloralkalium und Chlorammonium fallen schwarzbraune resp. schwarzrothe Krystallniederschläge der betreffenden Doppelchloride. Heisse wässrige Iridiumsalmiaklösung wird durch Oxalsäure zu Sesquichlorid reducirt, wobei die Lösung nach dem Erkalten klar bleibt (Unterschied von Platin). Schwefelwasserstoff entfärbt zunächst die Chloridlösung, dann scheidet sich braunes Schwefeliridium aus. Ammoniumsulfid giebt denselben in überschüssigem Ammoniumsulfid löslichen Niederschlag, während die Sulfide des Palladiums, Rhodiums, Osmiums und Rutheniums ungelöst bleiben. Die Lösungen des Kalium- und Ammoniumdoppelchlorids werden durch überschüssiges Kaliumnitrit beim Kochen grün und später gelb; dann scheidet sich eine weisse, in Wasser und Salzsäure unlösliche Verbindung aus. Diese Reaction des Iridiums benutzt Gibbs als Grundlage einer Trennungsmethode des Iridiums von Platin. Silbernitrat erzeugt einen blauen bald weiss werdenden Niederschlag. Eisenoxydulsulfat entfärbt die Lösung ohne Fällung zu bewirken. — Metallisches Zink fällt aus Iridiumchloridlösung das Metall in Form eines schwarzen Pulvers. — Wasserstoff verändert selbst bei wochenlanger Digestion Iridiumlösungen kaum (Brunner²).

Die Bestimmung des Iridiums geschieht stets als Metall³). Die Sauerstoff- und die Chlorverbindungen des Iridiums lassen sich durch Erhitzen im Wasserstoffstrome leicht reduciren. Bei Gegenwart von Alkali- oder sonstigen Metallen sind diese dem Glühproducte durch Wasser oder sonst geeignete Lösungsmittel zu entziehen. Die Abscheidung des Iridiums aus seinen Salzlösungen erfolgt am besten durch Zusatz von überschüssigem Alkalicarbonat. Man dampft zur Trockne ab und erhitzt zum schwachen Glühen. Die gegläute Masse wird mit Wasser und dann mit Königswasser ausgezogen, wobei Iridiumsesequioxid zurückbleibt, welches durch Erhitzen in Wasserstoff zu Metall reducirt wird. Auch durch Schmelzen der Substanz mit Aetzkali und Salpeter kann zunächst iridiumsaures Kalium dargestellt werden, worauf man dasselbe durch Salzsäure in Chlorid überführt, dessen Lösung dann wie erwähnt mit Alkalicarbonat etc. zu behandeln ist.

Zur Trennung des Iridiums von den Platinmetallen sind verschiedene Wege einzuschlagen, je nachdem die Metalle in Pulverform gemengt oder mit einander legirt sind. Bei Analysen erhält man sie häufig in erst genannten Zustande und kann dann das Iridium von Platin und den übrigen in Königswasser löslichen Metallen der Gruppe durch Behandlung mit diesem Lösungsmittel trennen. Palladium kann aus jenem Gemisch auch durch Salpetersäure ausgezogen werden, wobei man zuerst Säure von 1,2 spec. Gew., später concentrirtere anwendet. Sind die Metalle legirt, so werden geringe Mengen von Iridium ebenfalls aufgelöst. Aus Iridium haltigen Lösungen lässt sich das Palladium mittelst Quecksilbercyanid ausfällen. Auch auf die Löslichkeit der Doppelchloride des Palladiumchlorürs in gesättigter Salmiaklösung, sowie auf das Verhalten zu Natriumnitrit und Schwefelnatrium oder zu Luteokobaltchlorid lässt sich eine Trennung der gelösten Metalle begründen (Gibbs). Rhodium, welches wie Iridium von Königswasser nicht gelöst wird, kann ebenfalls mittelst Natriumnitrit und -sulfid in Form von Sulfid abgeschieden werden. Ruthenium und auch Platin können von Iridium auf gleiche Weise, sowie auch durch die Luteokobaltreaction getrennt werden (Gibbs).

Die Trennung des Osmiums von Iridium geschieht durch Destillation der Ueberosmiumsäure, welche sich beim Auflösen der Metalle in kochendem Königswasser verflüchtigt.

Zur Aufschliessung und Analyse des Osmium-Iridiums sind zahlreiche besondere Wege eingeschlagen worden, doch muss hierüber auf die Citate verwiesen werden.

Iridolin nennt Greville Williams¹⁾ eine aus dem schweren Steinkohlen-theeröl erhaltene Base $C_{10}H_9N$, welche mit dem Lepidin aus rohem Chinolin isomer aber nicht identisch ist.

Iridolin ist eine ölige Base von 1,072 specif. Gewicht; sie siedet bei 252° bis 257° ; das specif. Gewicht des Dampfes = 5,15 gefunden. Diese Base bildet mit Säuren Salze, welche weniger leicht krystallisirbar sind als die isomeren Lepidinsalze. Die Base verbindet sich mit Aethyl-, Amyl- und Methyljodür zu krystallisirbaren Jodüren; die Aethylverbindung $C_{10}H_9(C_2H_5)N.J$, durch längeres Kochen der Base mit Aethyljodür gebildet, krystallisirt in gelben Nadeln; das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{14}N)_2.PtCl_6$ bildet einen gelben Niederschlag.

Mit Amyljodür erhitzt giebt Iridolin eine dem Amyl-Lepidin isomere Jodverbindung, welche mit Ammoniak versetzt aber keinen Farbstoff bildet (Unterschied von Lepidin). Fg.

Iridosmium, Iridosmin, Sysserskit, dunkles Osmiridium und Osmiridium Newjanskit, lichtiges Osmiridium, zum Theil von einander getrennt gehalten und als verschiedene Verbindungen betrachtet, weil Berzelius²⁾ in jenem bei bleigrauer Farbe und spec. Gew. = 21,12: 75 Osmium, 25 Iridium, in diesem bei zinnweisser Farbe und spec. Gew. = 19,39 bis 19,47: 46,77 Iridium, 49,34 Osmium, 3,15 Rhodium, 0,74 Eisen, Spur Palladium fand. Beide bilden im Goldsande am Ural an den durch die Namen bezeichneten Fundorten, Syssersk und Newjansk, dünne tafelfartige hexagonale Kryställchen, platte Körner und Schuppen. Die Krystalle zeigen die Combination $OP.\infty P$ oder $OP.\infty P.P$, Endkanten von $P = 127^{\circ} 36'$, Seitenkanten = 124° , sind ziemlich vollkommen basisch spaltbar, metallisch glänzend, undurchsichtig, wenig dehnbar mit $H. = 7$. In Säuren unlöslich, vor dem Löthrohre unerschmelzbar, das Iridosmium auf der Kohle erhitzt schwarz werdend und Osmiumgeruch verbreitend. Aus allen³⁾ zusammengestellten Analysen der Vorkommnisse vom Ural, in Südamerika, Californien und auf Borneo ergibt sich, dass dieselben nicht durch bestimmte Formeln zu trennen sind, sondern wie Rammelsberg durch die Berechnung zeigte, wechselnde Vertretung der beiden wesentlichen Metalle Ir und Os darstellen, wozu noch in geringer Menge Platin, Rhodium und Ruthenium kommen. Kt.

Iridplatin, iridiumreiches Platin in Brasilien.

Iris. Die Iriswurzel oder florentinische Veilchenwurzel, von *Iris Germanica* L., *Ir. florentina* L. und *Ir. pallida* Lam. als *Rad. s. Rhizoma Iridis* officinell, findet sich im Handel in 5 bis 12 cm langen bis zu 5 cm dicken Stücken; sie zeigt einen angenehmen Veilchengengeruch.

Die Wurzel enthält nach Vogel Stärke, Gummi, Harz, scharfes fettes Oel und ein festes gelbliches ätherisches Oel.

Das durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel (von 1000 Thln. Iriswurzel 1,0 bis 1,2 Oel), durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet weisse perlmutterglänzende Schüppchen, den **Iriscampher**, nach Dumas = C_4H_8O ; nach Flückiger⁴⁾ hat das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Oel die Zusammensetzung der Myristicinsäure = $C_{14}H_{28}O_2$; es schmilzt wie diese bei 51° und zeigt sich selbst bei 150° nicht merkbar flüchtig. Das rohe Oel ist durchtränkt mit einem wohlriechenden ätherischen Oel. Nach Hager⁵⁾ ist das rohe durch Destillation mit Wasser erhaltene Oel fast erbsengelb, es schmilzt bei 38° bis 40° und erstarrt bei 28° ; es löst sich in 5 bis 6 Thln. starkem Alkohol. Die Lösung von 1 Thl. Oel in 3000 bis 4000 Thln. Alkohol bildet ein *Extrait de violette* von angenehmem Veilchengengeruch.

Die Iriswurzel wird als Arzneimittel (Fontanell-Erbsen) und hauptsächlich für Parfümerien benutzt. Fg.

Irisin, Aethylirisin und Methylirisin s. Chinolin (Bd. II, S. 552).

Irit vom Ural, die Räume zwischen verwachsenen Platinkörnern ausfüllend, feinschuppig (unter dem Mikroskop octaëdrische und scheinbar hexagonal tafelfartige Kryställchen darin bemerkbar), schwarz, abfärbend, ähnlich Graphit, auch glänzende Flittern bildend, mit spec. Gew. = 6,056, nicht magnetisch, in Säuren unlöslich, vor dem Löthrohre unveränderlich, mit Salpeter geschmolzen Osmiumgeruch entwickelnd. R. Hermann⁶⁾ fand 62,86 Iridiumsesquioxyd, 10,30 Osmiumoxydul, 12,50 Eisenoxydul, 13,70 Chromoxyd, Spur Mangan, und Claus⁷⁾ betrachtet den Irit als Gemenge von Osmiridium mit Chromit. Kt.

¹⁾ Chem. Soc. J. [2] 1, p. 377. — ²⁾ K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 317, 318. —

³⁾ Rammelsb. Mineralchem. 2, S. 15. — ⁴⁾ Arch. Pharm. [3] 8, S. 481. — ⁵⁾ Chem. Centr. 1875, S. 688. — ⁶⁾ J. pr. Chem. 23, S. 276. — ⁷⁾ Bullet. Petersb. Acad. 2, p. 161.

Isäthionsäure s. unter Aethylensulfosäuren (Bd. I, S. 167).

Isamamid s. S. 824; **Isamid**, **Isamidin**, **Isaminsäure**, **Isamsäure** s. S. 823.

Isanethol *) bleibt beim Erhitzen von Anisoïn als eine dicke terpenartige Masse zurück, und bildet sich auch beim Erhitzen von Metanethol im zugeschmolzenen Glasrohr auf 320°. — Das Isanethol verändert sich nicht bei 360°. *Fg.*

Isapogluconsäure nennt Mulder **) ein durch Einwirkung von Chlor auf Aceton, Behandeln mit Kalilauge und Zersetzen mit Salzsäure erhaltenes Product = $C_9H_{10}O_5$, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; das durch Fällen erhaltene Bleisalz $(C_9H_9O_5)_2 \cdot Pb$ ist roth. *Fg.*

Isatan s. S. 832.

Isaten nannte Berzelius das von ihm angenommene Radical des Indigweiss = C_8H_6N ; das Indigweiss C_8H_6NO = Isatenoxydul; Isatyd = $C_8H_6NO_2$ = Isatenoxyd; Isatan $(C_8H_6N)_2 \cdot O_3$ = Isatensesquioxid.

Isatensäure syn. Isatinsäure.

Isatenschwefelsäure syn. isatoschweflige Säure s. S. 820.

Isatylim, **Isatimid** s. S. 823.

Isatin $C_8H_5NO_2$. Dasselbe wurde im Jahre 1841 gleichzeitig von Laurent ¹⁾ und von Erdmann ²⁾ bei der Oxydation von Indigo mittelst Chromsäure, Salpetersäure oder Ozon ²⁵⁾ entdeckt und in neuerer Zeit auf synthetischem Wege von A. Baeyer ³⁾ aus Oxindol und von Claissen ⁴⁾ aus Orthonitroglyoxalsäure dargestellt. Zur Darstellung des Isatins aus Indigblau rührt man nach Laurent ¹⁾ 1 kg Indigo mit Wasser zu einem dünnen Brei und setzt zu der erhitzten Masse Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 etwa 600 bis 700 g allmählig in kleinen Portionen hinzu, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die rothbraune Masse wird mit einigen Litern Wasser ausgekocht und heiss vom ungelösten Rückstande abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das meiste Isatin in rothbraunen Krystallen ab; die Mutterlauge benutzt man zweckmässig zum Auskochen des ungelösten Rückstandes, das zwei- bis dreimal wiederholt werden muss, um alles Isatin zu extrahiren. Aus der letzten Mutterlauge erhält man noch einiges Isatin beim Eindampfen. C. A. Knop ⁵⁾ empfiehlt 500 g Indigo mit 1,5 l Wasser in einer 8 l fassenden Schale zum Kochen zu erhitzen und möglichst schnell 350 g Salpetersäure von 1,35 specif. Gew. (für 50 Proc. reines Indigblau enthaltenden Indigo) hinzuzufügen, wobei starkes Schäumen eintritt [über geringe Modificationen dieses Verfahrens vergl. die Angaben von A. W. Hofmann ⁶⁾ u. H. Gericke ⁷⁾]. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure oder bei zu langsamem Eintragen derselben bildet sich viel Nitrosalicylsäure, indem schon gebildetes Isatin leichter als Indigblau von Salpetersäure angegriffen wird [Hofmann ⁶⁾, C. A. Knop ⁵⁾].

Zur Darstellung des Isatins aus Indigo mittelst Chromsäure, die zuerst von Erdmann ²⁾ und Laurent ¹⁾ angegeben wurde, wird nach Sommaruga ⁸⁾ Indigo (50 g) mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerührt, und zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit allmählig 30 g Chromsäure in kleinen Portionen

*) Kraut, Chem. Centr. 1863, S. 975. — **) Zeitschr. Chem. 1868, S. 51.

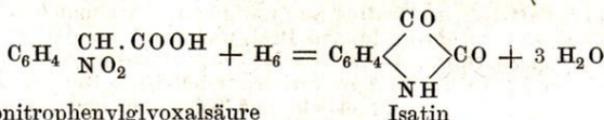
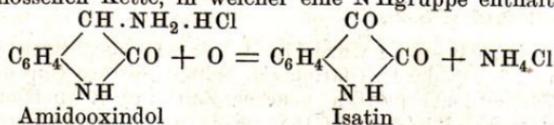
Isatin: ¹⁾ Laurent, Compt. rend. 12, p. 539; Ann. ch. phys. [3] 3, p. 371, 462; J. pr. Chem. 25, S. 430. — ²⁾ Erdmann, J. pr. Chem. 19, S. 358; Ebend. 22, S. 270; 24, S. 11. — ³⁾ A. Baeyer, Dt. chem. Ges. 1878, S. 1228. — ⁴⁾ Claissen u. Shadwell, Ebend. 1879, S. 350. — ⁵⁾ C. A. Knop, J. pr. Chem. 97, S. 860. — ⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 53, S. 11. — ⁷⁾ J. pr. Chem. 95, S. 176, 257. — ⁸⁾ E. v. Sommaruga, Ann. Ch. Pharm. 190, S. 369. — ⁹⁾ Bodewig, Zeitschr. d. Krystallogr. 4, S. 65. — ¹⁰⁾ G. Rose, J. pr. Chem. 24, S. 11. — ¹¹⁾ Schabus, Rammelsb. Kryst. Chem. Suppl. S. 225. — ¹²⁾ A. Baeyer, Dt. chem. Ges. 1879, S. 1309. — ¹³⁾ C. A. Knop, J. pr. Chem. 97, S. 65. — ¹⁴⁾ A. Baeyer u. Knop, Ann. Ch. Pharm. 140, S. 1. — ¹⁵⁾ H. Schiff, Ann. Ch. Pharm. 144, S. 45. — ¹⁶⁾ Engelhardt, J. pr. Chem. 19, S. 358. — ¹⁷⁾ G. Rose, J. pr. Chem. 22, S. 299. — ¹⁸⁾ Schützenberger, Bull. soc. chim. [2] 4, p. 170. — ¹⁹⁾ Suida, Dt. chem. Ges. 1878, S. 585. — ²⁰⁾ Schwartz, Compt. rend. 56, p. 1050. — ²¹⁾ G. u. A. Schlieper, Ann. Ch. Pharm. 120, S. 1. — ²²⁾ P. Radenhausen, Dissertation. Basel 1879. — ²³⁾ A. Baeyer, Dt. chem. Ges. 1878, S. 1296; 1879, S. 456. — ²⁴⁾ Erdmann, J. pr. Chem. 71, S. 209. — ²⁵⁾ Rammelsberg, Ann. Ch. Pharm. 140, S. 11. — ²⁶⁾ W. Suida, Dt. chem. Ges. 1879, S. 1326. — ²⁷⁾ A. Baeyer, Ebend. 1878, S. 583. — ²⁸⁾ A. Baeyer, Unveröff. Beob. — ²⁹⁾ Dt. chem. Ges. 1879, S. 980. — ³⁰⁾ s. Limpricht, Lehrb. organ. Chem. S. 984.

zugesetzt; aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Isatin beim Erkalten aus. Weitere Mengen erhält man durch wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit den Mutterlaugen und durch Eindampfen oder Extrahiren derselben mit Aether.

Zur Reinigung des rohen Isatins wäscht man dasselbe entweder mit sehr verdünntem Ammoniak¹⁾ und krystallisirt mehrmals aus Alkohol, oder man löst es zweckmässiger in Kalilauge⁶⁾, und fügt so lange vorsichtig Salzsäure hinzu, als noch der Niederschlag schwarz oder braun gefärbt ist, aus der abfiltrirten rein gelben Lösung scheidet sich dann das Isatin durch überschüssige Salzsäure in gelbrothen Krystallen ab, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute an reinem Isatin beträgt im Maximum circa 18 Proc.

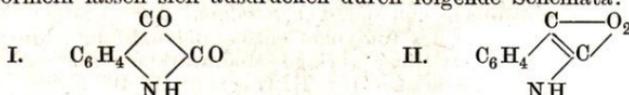
Auf synthetischem Wege wurde das Isatin zuerst von A. Baeyer³⁾ aus Oxindol erhalten. Behandelt man das durch Reduction des Nitrosooxindols dargestellte Amidooxindol mit Oxydationsmitteln (Kupferchlorid, Eisenchlorid, salpetriger Säure etc.), so geht dasselbe glatt unter Verlust der NH₂gruppe in Isatin über. Ebenso glatt entsteht nach einer der Oxindolsynthese analogen Reaction Isatin nach L. Claissen und J. Shadwell⁴⁾ bei der Reduction der Orthonitrophenylglyoxalsäure (am besten mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung).

Für die Constitution des Isatins folgt aus diesen Synthesen das Vorhandensein einer geschlossenen Kette, in welcher eine NHgruppe enthalten ist.



Orthonitrophenylglyoxalsäure

Ueber die Art der Bindung der beiden Sauerstoffatome auf experimentellem Wege eine Entscheidung zu treffen, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Während nach Kekulé zwei Ketongruppen im Isatin anzunehmen wären, hält Baeyer eine chinonartige Bindung der beiden Sauerstoffatome für wahrscheinlicher. Die beiden Formeln lassen sich ausdrücken durch folgende Schemata:



Isatin krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen stark glänzenden Prismen, die nach C. Bodewig⁹⁾, welcher die früheren ungenauen Angaben von G. Rose¹⁰⁾ und Schabus¹¹⁾ berichtigte, dem monosymmetrischen System angehören:

$$a : b : c = 0,42499 : 1 : 0,50283 \beta = 85^\circ 18'$$

$$\infty P : \infty P = 45^\circ 55' \infty P \infty : P \infty : P \infty = 63^\circ 24' P \infty : P \infty = 8^\circ 25'$$

Die Krystalle bilden stets Zwillinge nach $\infty P \infty$. Das Pulver ist orangegelb. Es löst sich reichlich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton mit rothbrauner Farbe, weniger in Aether, ziemlich gut in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in langen Nadeln auskrystallisirt. Die wässrige Lösung färbt die Haut intensiv gelb und ertheilt ihr einen lang anhaftenden unangenehmen Geruch, der sich durch Waschen mit saurem schwefligsauren Natron entfernen lässt¹⁵⁾. In Benzol ist es schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Von concentrirter Salpetersäure wird es bei gelindem Erwärmen gelöst und beim Erkalten unverändert wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht und ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlhig krystallinischen Masse. Bei höherem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil in gelben reizenden Dämpfen, während viel Kohle (selbst beim Erhitzen im Vacuum⁸⁾) zurückbleibt.

Zersetzungen. 1) Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt Isatin mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung von viel schwer verbrennlicher Kohle.

2) Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen unter starker Entwicklung salpetriger Dämpfe zum Theil in Oxalsäure unter gleichzeitiger Bildung harzartiger brauner in Ammoniak löslicher Producte. Pikrinsäure scheint hierbei nicht gebildet zu werden¹⁾.

3) Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes Isatin bildet sich Nitrosalicylsäure, wenn man das Reactionsproduct unter Wasserzusatz oder nach vorhergegangenem Neutralisiren eindampft; bei directem Ver-

dampfen bildet sich Pikrinsäure⁶⁾; in alkoholischer Lösung erhält man neben anderen Producten auch Benzoësäure¹⁴⁾.

4) Von rauchender Schwefelsäure wird Isatin beim Erwärmen lebhaft angegriffen unter Bildung von gelben nicht näher untersuchten Substanzen¹⁾.

5) Chlor verwandelt Isatin, das in heissem Wasser suspendirt ist, selbst in directem Sonnenlicht fast nur in Monochlorisatin²⁾; in alkoholischer Lösung bilden sich neben geringen Mengen von Chloranil grösstentheils harzartige braune Körper²⁾⁶⁾. Phosphorpentachlorid wirkt lebhaft darauf ein unter Bildung von Isatinchlorid (s. unten).

6) Bromwasser bewirkt selbst im directen Sonnenlicht nur die Bildung von Monobromisatin⁶⁾. Bei Einwirkung von trockenem Brom im Ueberschuss bildet sich hauptsächlich Bibromisatin¹⁾²⁾⁶⁾.

7) Von kaustischen Alkalien wird Isatin in der Kälte ohne Zersetzung mit dunkelrother Farbe zu den Metallsalzen des Isatins gelöst.

Beim Erwärmen oder bei längerem Stehen färben sich die Lösungen unter Bildung der entsprechenden isatinsauren Salze (s. S. 818) durch Wasseraufnahme gelb¹⁾²⁾.

Bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge entsteht unter Wasserstoffentwicklung Anilin⁶⁾.

8) Bei der Einwirkung von Ammoniak entstehen je nach den Reactionsbedingungen complicirte Derivate, die sich durch Vereinigung von Isatin und Ammoniak in wechselnden Verhältnissen unter Austritt von Wasser zu bilden scheinen¹⁾²⁾. Aehnliche Verbindungen erhält man bei Anwendung von monosubstituirten Aminbasen, wie Anilin, Aethylamin etc.¹⁵⁾¹⁶⁾.

9) Reductionsmittel wirken auf Isatin in sehr verschiedener Weise ein. Von Zink¹⁾ und verdünnten Mineralsäuren wird es in fester Form hauptsächlich in Isatyd (s. S. 829) verwandelt; in wässriger Lösung entsteht zuerst Hydroisatin, bei längerer Einwirkung Dioxindol¹²⁾, das bei weiterer Reduction in Oxindol übergeht. Zinn und Salzsäure führen es in Oxindol¹³⁾ über. Natriumamalgam bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung von Dioxindol¹⁴⁾, in schwach schwefelsaurer entsteht Isatan¹⁸⁾. Jodwasserstoffsäure (vom specif. Gew. 1,4 bis 1,5) verwandelt das Isatin bei mässigem Erhitzen in Isatyd.

Bei längerer Einwirkung bei 140° im zugeschmolzenen Rohr bilden sich verschiedene complicirte nicht genauer untersuchte Reductionsproducte, farbloses Isaton, grünes Isatochlorin und rothes Isatopurpurin¹⁹⁾, deren Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt ist.

Schweflige Säure ist auf Isatin ohne Einwirkung; bei Gegenwart von Alkalien entstehen isatoschwefligsaure Salze¹⁾²⁾¹⁵⁾. Schwefligsaures Ammoniak löst es unter Bildung von Isatyd²⁾. Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Isatin geleitet verursacht die Bildung von Bisulfisatyd¹⁾²⁾.

Vermöge der sauren Eigenschaften des NH-Wasserstoffs ist das Isatin im Stande mit Metallen salzartige Verbindungen zu bilden. Dieselben sind sämmtlich intensiv gefärbt und gehen meist schon beim Erwärmen mit Wasser in die entsprechenden isatinsauren Salze über (s. S. 818).

Eine analoge Zusammensetzung besitzen die durch Einwirkung von Säureanhydriden oder Chloriden gebildeten ätherartigen Verbindungen des Isatins, wie Acetylisatin; Aethyl- und Methyläther des Isatins, die sich bei Einwirkung von Aethyl- und Methyljodid auf Isatinsilber bilden, scheinen sehr zersetzlicher Natur zu sein, sind jedoch noch nicht genügend untersucht²³⁾.

Isatin-Kalium $C_8H_4N_2O_2K$. Isatin löst sich in concentrirter Kalilauge zu einer dunkel violettrothen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schnell hellgelb wird und dann isatinsaures Kali enthält¹⁾. Silbernitrat erzeugt in der neutralen Lösung einen weinrothen Niederschlag von Isatin-Silber $C_8H_4N_2O_2Ag$, das auch auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer Mischung von weingeistigem Isatin und Silbernitratlösung erhalten wird¹⁾. Dunkelrothes in Wasser unlösliches Pulver, das sich beim Kochen mit Wasser zersetzt²³⁾.

Isatin-Kupferammonium $C_{16}H_8N_2O_4(N_2H_6Cu)$. Erhält man nach Laurent¹⁾ beim Vermischen einer ammoniakalischen Isatinlösung mit Kupferacetat als hellbraunen Niederschlag. Die analoge Silberverbindung Isatin-Silberammonium $C_8H_4N_2O_2(NH_3Ag)$ fällt auf Zusatz von weingeistigem ammoniakalischen Silbernitrat zu einer alkoholischen mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung von Isatin als weinhefefarbener unter dem Mikroskop aus perlglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag.

Acetylisatin²⁰⁾ $C_8H_4N_2O_2C_2H_3O$. Man kocht Isatin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden am Kühler und reinigt das beim Erkalten auskrystallisirte Acetylisatin durch Umkrystallisiren aus Benzol; gelbe pris-

matische Nadeln vom Schmelzpunkt 141° , die sich schwer in Wasser und in Alkohol lösen. Beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder Natronlauge wird die Acetylgruppe unter Rückbildung von Isatin abgeschieden. Bei vorsichtiger Behandlung mit kalter Natronlauge entsteht Acetylisatinsäure (s. d. unten).

Benzoylisatin²¹⁾ $C_8H_4NO_2C_7H_5O$. Wurde als dunkelbraunes amorphes Pulver (?) beim Erhitzen von Isatin mit Benzoylchlorid auf 180° erhalten.

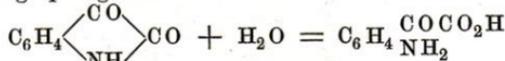
Isatinchlorid, $C_8H_4ONCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown N \end{array} C.Cl$. Bildet sich bei Einwirkung

von Phosphorpentachlorid auf Isatin²⁴⁾. Im krystallisirten Zustande erhält man es beim Erwärmen von Isatin (5 g) mit Phosphorpentachlorid (6 bis 7 g) und trockenem Benzol (8 bis 10 g) bis zur Beendigung der von lebhafter Salzsäureentwicklung begleiteten Reaction. Nach dem Erkalten erstarrt die dunkelbraune Flüssigkeit zu einem Brei von Isatinchloridkryställchen. Durch rasches Absaugen, Auswaschen mit Ligroin und Trocknen im Vacuum erhält man es in Form kleiner glänzender brauner Nadelchen, die sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol, schwer in Ligroin und in kaltem Benzol lösen, und bei circa 180° unter Zersetzung schmelzen. Beim Stehen an feuchter Luft oder beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich rasch. Wässrige Alkalien führen es in Isatin über. Bei Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Schwefelammonium, Eisessig und Zinkstaub, Jodwasserstoff etc. entsteht Indigblau mit wechselnden Mengen Indigrubin.

Bromisatin-Chlorid $C_8H_3BrONCl$, nach demselben Verfahren aus Bromisatin dargestellt, ist etwas beständiger als Isatinchlorid, dem es in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten vollständig entspricht¹²⁾.

Isatinsäure

$C_8H_7NO_3$ bildet sich aus Isatin unter Wasseraufnahme, wobei der geschlossene Ring des Isatins gesprengt wird:



Die Isatinsäure kann daher als eine Orthoamidoglyoxylsäure betrachtet werden. Die Salze dieser Säure bilden sich, wie angegeben, beim Erhitzen von Isatin mit wässrigen Alkalien. Aus ihren Salzen abgeschieden zerfällt sie leicht schon in der Kälte in Isatin und Wasser.

Durch Zersetzen von isatinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung im Vacuum erhält man die Säure als weisses flockiges Pulver, das in Wasser vollkommen löslich ist und sich beim Erwärmen schnell braunroth färbt²⁾.

Das Ammoniaksalz scheint nur in Lösung bestehen zu können. Beim Eindampfen derselben bildet sich isaminsaures Ammoniak.

Das Barytsalz bildet in Wasser schwer lösliche Blättchen oder farblose Säulen. Das Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus isatinsaurem Kali und Silbernitrat erhalten, krystallisirt aus Wasser in blassgelben Säulen.

Das Kalisalz wird durch Eindampfen der hellgelben Lösung von Isatin in heisser Kalilauge in blassgelben Krystallen erhalten.

1) Acetylisatinsäure, Orthoamidoacetylphenylglyoxalsäure²⁰⁾ $C_8H_6NO_3C_9H_5O$. Löst man Acetylisatin in kalter verdünnter Natronlauge und fällt sofort mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man Acetylisatinsäure als gelbes Krystallmehl, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt. Die Acetylisatinsäure löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol; sie schmilzt bei 141° ; von Natronlauge wird sie schon nach kurzem Stehen in der Kälte gespalten. 3proc. Natriumamalgam reducirt sie in essigsaurer Lösung zu Acetylhydrindinsäure.

Die substituirten Isatinsäuren zeigen mit der Muttersubstanz in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit. Sie bilden sich auf analoge Weise aus den substituirten Isatinen bei Einwirkung von wässrigen Alkalien.

Bromisatinsäure^{1) 2)} $C_8H_6BrNO_3$. Die Alkalisalze derselben bilden sich bei Einwirkung von freien Alkalien auf Bromisatin. Bei einem Versuch, die Säure aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure auszuscheiden, zersetzt sie sich sofort in Bromisatin und Wasser⁷⁾.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung unter Ammoniakentwicklung. Aus dem Kalisalz wurden durch doppelte Umsetzung folgende Salze dargestellt:

2) Bromisatinsaurer Baryt. Hell- oder dunkelgelbe Krystalle mit wechselndem Krystallwassergehalt, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

Bromisatinsaures Blei $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_6Pb + 2H_2O$. Voluminöser gelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in ein krystallinisches rothes Pulver verwandelt.

Die Kali- und Natronsalze der Bromisatinsäure, durch Einwirkung von Kali und Natronlauge auf Bromisatin dargestellt, krystallisiren aus heissem Alkohol in gelben blumenkohlartigen Massen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Bromisatinsaures Kupfer $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_6Cu + 2H_2O$. Brauner Niederschlag, der schnell eine blutrothe Färbung annimmt und sich als körniges Pulver absetzt.

Bromisatinsaures Zink $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_6Zn + H_2O$. Bräunlich gelber Niederschlag wandelt sich beim Stehen in carmoisinrothe körnige Krystalle um.

Mit fast allen Salzen der Schwermetalle liefert bromisatinsaures Kali in kalter concentrirter Lösung hell- oder dunkelgelbe Niederschläge.

3) **Bibromisatinsäure**^{1) 2)} $C_8H_6Br_2NO_3$. Scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten Lösung des Kalisalzes als gelbes in Wasser leicht lösliches Pulver ab, das sehr leicht in Wasser und Bibromisatin zerfällt.

Das Kalisalz krystallisirt aus der fast farblosen Lösung von Bibromisatin in heisser Kalilauge in strohgelben Nadeln mit 1 Mol. H_2O , das erst bei 155° fortgeht. Die neutrale Lösung desselben giebt mit Metallsalzen dieselben Reactionen wie Dichlorisatin.

4) **Chlorisatinsäure**¹⁾ $C_8H_6ClNO_3$. Die freie Säure wurde ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen bisher noch nicht isolirt. Man erhält sie auf Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung des Kalisalzes als hellgelben Niederschlag, der sich sogleich wieder löst und in Chlorisatin und Wasser spaltet.

Das Ammoniaksalz geht beim Eindampfen seiner Lösung in chlorisaminsaures Ammoniak über.

Das Bariumsalz, durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsslz dargestellt, krystallisirt aus Wasser theils mit 1 Mol. H_2O in blassgelben Nadeln, theils mit $3H_2O$ in goldgelben Blättern.

Das Bleisalz wird durch doppelte Zersetzung als glänzend gelber Niederschlag erhalten, der nach wenigen Minuten schön scharlachroth und krystallinisch wird. Es krystallisirt aus Wasser in rothen Krystallkörnern mit 2 Mol. H_2O .

Das Kalisalz scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Chlorisatin in heisser Kalilauge in hellgelben Schuppen ab, die zur Reinigung aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden. Leicht löslich in Wasser.

Das Kupfersalz stellt einen anfangs voluminösen gelben Niederschlag dar, der nach einiger Zeit plötzlich blutroth wird und sich als schweres Krystallpulver absetzt.

Das Silbersalz $C_8H_5ClNO_3 \cdot Ag$ bildet blassgelbe büschelartige Nadeln.

Wismuth-, Zink-, Cadmium-, Nickeloxydul-, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze erzeugen in Lösungen der Chlorisatinsäure gelbe Niederschläge.

5) **Bichlorisatinsäure**^{1) 2)} $C_8H_5Cl_2NO_3$. Die freie Säure scheidet sich aus dem Kalisalz auf Zusatz einer Mineralsäure als hellgelbes in Wasser leicht lösliches Pulver ab; die schwach gelbe Lösung zersetzt sich bei 60° in Bichlorisatin und Wasser.

Das Barytsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in goldgelben Nadeln oder Blättchen und entsteht durch doppelte Umsetzung aus dem Kalisalz.

Das Kalisalz scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Bichlorisatin in heisser Kalilauge in blassgelben Krystallschuppen aus, die sich leicht in Wasser lösen. Es enthält 1 Mol. H_2O , das es erst über 130° verliert, und zersetzt sich bei höherem Erhitzen unter schwacher Verpuffung.

Das Kupfersalz bildet frisch gefällt einen voluminösen Niederschlag von brauner Farbe, die allmählig durch Krystallisation des Salzes in der Flüssigkeit durch Grüngelb in Carmoisinroth übergeht.

Das Silbersalz krystallisirt aus viel Wasser in gelblichen büschelförmig gruppirten Nadeln.

6) **Sulfoisatinsäure**²²⁾, Isatinsäureschwefelsäure, Zweibasische Isatinschwefelsäure $C_8H_6NO_3 \cdot SO_3H$. Freie Alkalien führen die Isatinschwefelsäure unter vorübergehender Roth- resp. Violettfärbung in die entsprechenden Salze der zweibasischen Isatinsäureschwefelsäure. Der hierbei stattfindende Vorgang ist dem der Bildung von Isatinsäure aus Isatin analog und beruht auf einer Wasseraufnahme.

Die Salze der Isatinsäureschwefelsäure sind sämmtlich hell citronengelb gefärbt. Sie werden von Essigsäure nicht, von Mineralsäuren augenblicklich in die entsprechenden isatinschwefelsauren Salze und Wasser gespalten. Die freie Isatinsäureschwefelsäure konnte bisher nicht isolirt werden.

Das Ammoniaksalz trocknet beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum zu einer hellgelben kaum krystallinischen Masse ein; die wässrige Lösung zersetzt sich schon beim Kochen durch Ammoniakverlust unter Rothfärbung.

Das Barytsalz $C_8H_5NO_3SO_3Ba + 3H_2O$ erhält man durch Lösen des isatinschwefelsauren Baryts in überschüssigem Barytwasser und Eindampfen nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure in prachtvoll citronengelben seidenglänzenden langen Nadeln, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

Das Bleisalz $C_8H_5NO_3SO_3Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$ fällt beim Vermischen einer gesättigten Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssigem essigsäurem Blei in feinen dunkelgelben in Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Beim Kochen mit Bleiessig scheinen basische Salze zu entstehen.

Kaliumsalz $C_8H_5NO_3SO_3K_2 + H_2O$ in harten in Wasser leicht löslichen wachsgelben Prismen.

Das Silbersalz $C_8H_5NO_3Ag_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet einen voluminösen aus blass strohgelben concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löst.

7) Isatoschweflige Säure¹⁾ $C_8H_5NO_2.SO_3H$. Für sich nicht bekannt, da sie bei einem Versuch, sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen abzuscheiden, sofort in Isatin und schweflige Säure zerfällt. Die Salze erhält man durch Lösen von Isatin in sauren schwefligsauren Alkalien (schweflige Säure allein ist ohne Einwirkung auf Isatin), — eine Reaction, welche in dem Verhalten der Ketone und Chinone gegen zweifach schwefligsaure Alkalien ihr Analogon findet¹⁵⁾.

Das Ammoniaksalz bildet kleine blassgelbe rhombische Tafeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem lösen.

Das Kalisalz $C_8H_5NO_2.SO_3K$ erhält man durch Lösen von Isatin in saurem schwefligsauren Kali oder durch Einleiten von schwefliger Säure in eine wässrige Lösung von isatinsaurem Kali. Es bildet blassgelbe glänzende Krystalle, die bei 100° 2 Mol. H_2O verlieren und sich bei stärkerem Erhitzen zersetzen. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und heissem Alkohol, weniger in kaltem, mit gelber Farbe. Von Jod, Chlor, Ammoniak, Schwefelammonium oder Mineralsäuren wird es in schweflige Säure und Isatin gespalten, das durch die genannten Reagentien zum Theil weiter verändert wird.

Die Salze der substituirtten Amine, wie Anilin, Aethylamin, Amylamin, erhält man am besten durch Einleiten von schwefliger Säure in eine ätherische Lösung von Isatin und den genannten Verbindungen¹⁵⁾. Dieselben werden durch Säuren leicht in die Componenten zerlegt und verwandeln sich beim Erhitzen für sich in die substituirtten Ammoniakderivate des Isatins: Phenylimesatin, Amylimesatin etc.

Die substituirtten Isatine bilden analoge Verbindungen.

8) Chlorisatoschwefligsaures Kali wird erhalten durch Einleiten von SO_2 in eine wässrige Lösung von chlorisatinsaurem Kali und Abdampfen der Lösung. Strohgelbe schuppig-faserige Krystalle, die sich nur wenig in kaltem Wasser lösen. Das entsprechende

Bichlorisatoschweflige Kali bildet kleine gelbliche Nadeln, die sich auch in kochendem Wasser nur schwer lösen.

1. Substitutionsproducte des Isatins.

Die Substitutionsproducte des Isatins, die sich von diesem Körper durch Vertretung eines oder zweier Wasserstoffatome im Benzolkern durch Br, Cl oder NO_2 ableiten, zeigen in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten gegen die Reagentien die grösste Aehnlichkeit mit Isatin.

1) Bromisatin, Bromisatinase $C_8H_4BrNO_2$. Zuerst dargestellt bei der Einwirkung von Brom auf Indigo¹⁷⁾; vortheilhafter⁶⁾ erhält man es beim Schütteln von fein gepulvertem Isatin mit überschüssigem Bromwasser. Das gelbe Reactionsproduct wird mit verdünntem Alkohol ausgekocht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende orangerothe Blättchen, die sich in Kalilauge in der Kälte zu Bromisatinkalium lösen. Beim Erwärmen entsteht hellgelbes bromisatinsaures Kali. Beim Destilliren mit Kali bildet sich Bromanilin.

2) Bibromisatin, Bromisatinése $C_8H_3Br_2NO_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Indigo¹⁷⁾. Man erhält es am leichtesten beim Behandeln von Isatin¹⁾ oder Bromisatin⁶⁾ mit Brom im Sonnenlicht.

Es bildet aus Alkohol (in dem es sich leichter als Bromisatin löst) umkrystallisirt schön pomeranzenrothe vierseitige Säulen, in kalter Kalilauge löst es sich in der Kälte mit rother Farbe, die beim Erwärmen hellgelb wird. Man erhält

das Kaliumsalz des Bibromisatins als schwarzblauen aus Krystallschuppen bestehenden Niederschlag, beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bibromisatin mit alkoholischem Kali¹⁾.

3) Chlorisatin, Chlorisatinase $C_8H_4ClNO_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Indigo²⁾ bei Gegenwart von Wasser und wird aus dem rothgelben Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Alkohol von gleichzeitig gebildetem Bichlorisatin getrennt. Bequemer erhält man es durch Einleiten von Chlor durch in erwärmtem Wasser vertheiltes Isatin¹⁾. Die Einwirkung wird durch Sonnenlicht und durch Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen beschleunigt⁶⁾.

Chlorisatin krystallisirt in orangegelben Prismen oder Blättchen, die nach G. Rose¹⁸⁾ dem rhombischen System angehören: ∞ , und mit Isatin isomorph sind (?):

$\infty P : \infty P. 131^0 P \infty : P \infty = 134^0 12'$. Es löst sich schwer in kaltem (1000 Thln.), leichter in heissem Wasser (200 Thln.), leicht in Alkohol²⁾. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt. Es löst sich unverändert in Schwefelsäurehydrat. Von Salpetersäure wird es beim Erwärmen in Oxalsäure und andere nicht näher untersuchte Säuren verwandelt. Chlor und Brom sind bei Gegenwart von Wasser ohne Einwirkung²⁾ 6). In alkoholischer Lösung entstehen neben Chlorisatin verschiedene nicht näher untersuchte harzartige Producte. Ammoniak bildet Körper, die mit den entsprechenden Isatinderivaten die grösste Aehnlichkeit besitzen (s. d. u.).

Kalilauge löst Chlorisatin in der Kälte mit dunkelrother Farbe als Chlorisatinkalium; die Lösung wird allmählig schon bei längerem Stehen in der Kälte, schnell beim Erwärmen goldgelb unter Bildung von chlorisatinsaurem Kali.

Chlorisatin-Silber $C_8H_3ClNO_2 Ag$. Wird durch doppelte Umsetzung als veilchenfarbiger gallertartiger Niederschlag erhalten. Das der Isatinverbindung vollkommen analoge Chlorisatin-Silberammonium $C_8H_3ClNO_2(NH_3Ag)$ erhält man beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Chlorisatin in Alkohol mit ammoniakalischer Silberlösung als weinhefefarbenen aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag.

Beim Destilliren mit Kali, glatter beim Erhitzen mit Aetzkalk wird Chlorisatin in Chloranilin⁶⁾ zersetzt. Schwefelammonium verwandelt es in Chlorisatyd²⁾. Schwefelwasserstoff fällt aus der weingeistigen Lösung weisses Sulfochlorisatin²⁾, dessen Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt ist.

4) Bichlorisatin, Chlorisatinase $C_8H_3Cl_2NO_2$. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Indigo zusammen mit Chlorisatin und wird von diesem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es sich leichter (1 Thl. in 30) als Chlorisatin löst, getrennt¹⁾ 2). Es bildet morgenrothe kleine Nadelchen oder Blättchen, die beim Erhitzen schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren. Reagentien gegenüber, wie Chlor, Salpetersäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, verhält es sich dem Chlorisatin äusserst ähnlich²⁾. Beim Erhitzen mit wässrigem Kali erhält man bichlorisatinsaures Kali, beim Destilliren mit Kali Bichloranilin⁶⁾.

Bichlorisatin-Kalium $C_8HCl_2NO_2K$ erhält man als violett-schwarzen Krystallbrei beim Behandeln von Bichlorisatin mit concentrirter alkoholischer Kalilauge. Die neutrale tief rothe Lösung fällt Silbersalze veilchenblau¹⁾.

5) Nitroisatin¹²⁾ $C_8H_4(NO_2)NO_2$. Zur Darstellung dieses Körpers wird Isatin in der 10fachen Menge Schwefelsäure gelöst und zu der stark abgekühlten Lösung die berechnete Menge fein geriebenen Salpeters in kleinen Portionen zugesetzt. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroisatin in hellgelben krystallinischen Körnern abscheidet. Zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine rosettenartig gruppirte Nadeln, die bei circa 226⁰ bis 230⁰ schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Von wässriger Kalilauge wird es mit rothgelber Farbe gelöst, die beim Erwärmen nicht heller wird. Von Zinn und Salzsäure wird es zu einem farblosen krystallisirenden Salz reducirt.

6) Isatinschwefelsäure²²⁾ $C_8H_4NO_2SO_3H$. Man erhält dieselbe bei der Behandlung der Indigschwefelsäure resp. des Natronsalzes derselben mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Wie aus ihrem Verhalten gegen Alkalien hervorgeht, mit denen sie die zweibasische Isatinsäure-Schwefelsäure bildet, enthält sie den Isatinring intact und stellt eine wahre Sulfoisatinsäure dar.

Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Barytsalzes und Eindampfen als orangerothen klebrigen Syrup, der sich bei längerem Stehen im Vacuum in eine gelbe seidenglänzende luftbeständige Krystallmasse verwandelt. Sie enthält 2 Mol. Wasser, die bei 100⁰ fortgehen, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und ist in Aether und Kohlenwasserstoffen unlöslich.

Von Schwefel- oder Salpetersäure wird sie selbst beim Erwärmen nicht, von Chlor nur schwierig angegriffen. Chlorsaures Kali und Salzsäure zersetzen sie unter Bildung von Chloranil. Ammoniak in alkoholischer Lösung erzeugt nicht näher untersuchte braune Derivate. Jodwasserstoff ist ohne Einwirkung. Reductionsmittel führen die Säure in Hydrindinschwefelsäure über.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Salze bildet das Natronsalz, das zweckmässig auf folgende Weise gewonnen wird:

Man oxydirt Indigcarmin, der mit dem gleichen Gewicht Wasser und wenig Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt ist, heiss mit saurem chromsauren Kali bis die blaue Farbe verschwunden ist. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten nach Zusatz von Kalisalpeter das Kalisalz als bräunlichgelbes sandiges Krystallpulver ab. Zur Befreiung von harzigen Substanzen löst man dasselbe in heissem Barytwasser und fügt Baryt hinzu bis die Farbe fast vollständig verschwunden ist, fällt den Ueberschuss des Baryts als kohlen-sauren Baryt, der alle Verunreinigungen mit niederreiss und versetzt das hellstrohgelbe Filtrat mit einer genügenden Menge Salzsäure, wodurch es sich tief orangeroth färbt und nach einiger Zeit sehr charakteristische Schüppchen des Barytsalzes abscheidet.

Das Ammoniak-salz $C_8H_4NO_2SO_3 \cdot NH_4 + H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und wird durch viel Salmiak aus der wässrigen Lösung in rothgelben Nadeln ausgeschieden.

Um das Kalisalz $C_8H_4NO_2SO_3 \cdot K + H_2O$ zu erhalten, fällt man alles Barium durch verdünnte Schwefelsäure aus und scheidet das Kalisalz durch einen Ueberschuss von Kalisalpeter ab. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen goldgelben Nadeln mit 1 Mol. H_2O , das erst bei starkem Erhitzen fortgeht. (Alle Salze der Isatinschwefelsäure vertragen Erhitzen auf 180^0 ohne Zersetzung.) Es löst sich in 20 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser. In Weingeist sowie in Salpeterlösung ist es fast unlöslich.

Das Kalksalz $C_8H_4NO_2SO_3 \cdot Ca + H_2O$, durch Fällen mit Chlorcalcium erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen goldgelben schwer löslichen Nadeln.

Das Natronsalz wird aus der rohen Lösung durch Kochsalz abgeschieden und krystallisirt aus Wasser in hochrothen tafelförmigen Krystallen, die 1 Mol. H_2O enthalten.

Das Silbersalz $C_8H_4NO_2SO_3 \cdot Ag + H_2O$ scheidet sich beim Vermischen des Natronsalzes mit überschüssiger Silbernitratlösung in harten honiggelben Krystallen aus.

II. Ammoniakderivate des Isatins.

Die Einwirkungsproducte von Ammoniak auf Isatin sind sehr verschiedener Natur, je nachdem man in wässriger oder alkoholischer Lösung bei gewöhnlichem Druck oder in zugeschmolzenem Rohr arbeitet. Die Constitution der meisten derselben ist noch nicht aufgeklärt. Vermuthlich vereinigen sich mehrere Moleküle durch Condensation zu complicirteren Verbindungen, die wenig geeignet sind einen Rückschluss auf die Molekulargrösse des Isatins zu machen.

1) Imesatin¹⁾ $C_8H_6N_2O$. Zur Darstellung dieses Körpers, der ein einfaches Amidderivat des Isatins zu sein scheint, wird Isatin in kochendem absoluten Alkohol gelöst, ein kleiner Ueberschuss von gepulvertem Isatin zugefügt und heiss ein Strom trocknen Ammoniaks durchgeleitet. Nachdem alles Isatin gelöst ist, und die Flüssigkeit kein Ammoniak mehr aufnimmt, lässt man erkalten und sättigt von neuem mit Ammoniak; nach 6- bis 24stündigem Stehen setzen sich grosse Krystalle von Imesatin ab, die sich durch Schlemmen oder Umkrystallisiren aus Alkohol von einem meist gleichzeitig ausgeschiedenen schwerer löslichen gelben Pulver (Isatimid s. u.) leicht trennen lassen. Sicher und leicht erhält man Imesatin, wenn man einen Strom von trockenem Ammoniak in Aether leitet, in dem Isatin suspendirt ist, und den man gelinde erwärmt. Beim Abdampfen scheiden sich Krystalle von Imesatin ab. Dasselbe ist dunkelgelb, geruchlos, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in graden rechtwinkligen Prismen. Es schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich bei höherem Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak. Von Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung beim Erwärmen in Salzsäure und Isatin gespalten. (Einen Körper derselben Zusammensetzung aber von anderen Eigenschaften erhielt Sommaruga⁸⁾ bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Isatin im zugeschmolzenen Rohr.)

Gleichzeitig mit Imesatin bilden sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isatin in alkoholischer Lösung noch einige Nebenproducte, deren Constitution und Zusammensetzung noch nicht genügend festgestellt erscheint.

Isatimid¹⁾ $C_{24}H_{17}N_5O_4$ (?), das sich gleichzeitig mit Imesatin als gelbes Krystallpulver abscheidet und aus ammoniakalischem Alkohol in rhombischen in Wasser unlöslichen Tafeln krystallisirt erhalten werden kann.

Isatilim¹⁾ $C_{24}H_{16}N_4O_5$ (?). Gelbe in Kali leicht lösliche Flocken.

Amisatin¹⁾ $C_{48}H_{39}N_{11}O_9$ (?). Feine in Alkohol unlösliche Nadeln.

Bromimesatin, Imebromisatin⁷⁾ $C_8H_5BrN_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Bromisatin mit alkoholischem Ammoniak von 0,83 specif. Gew.; gelblichbraune krystallinische Substanz, die in ihren Eigenschaften im Verhalten gegen Reagentien mit Chlorimesatin die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Chlorimesatin, Imechlorisatin¹⁾ $C_8H_5ClN_2O$. Das dem Imesatin entsprechende Derivat des Chlorisatins erhält man auf dieselbe Weise als gelbe in prismatischen sechsseitigen Blättchen krystallisirende Substanz, die selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löslich, in Aether unlöslich ist. Siedendes Wasser löst es schwer unter Entwicklung von Ammoniak. Von Kalilauge sowie von Salzsäure wird es beim Erwärmen in Chlorisatin und Ammoniak gespalten.

Als Derivate des Imesatins sind wie es scheint die Verbindungen aufzufassen, welche sich von monosubstituirten Ammoniumbasen, wie Anilin, Aethylamin etc. und Isatin ableiten. Die Substanzen, die bei Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Isatin und tertiäre Basen (Dimethylanilin) entstehen¹²⁾, scheinen eine vollständig verschiedene Constitution zu besitzen.

Phenylimesatin $C_{14}H_{10}N_2O$ ¹⁶⁾. Zur Darstellung desselben erhitzt man Anilin und Isatin in molekularem Verhältniss mit wenig absolutem Alkohol. Das beim Erkalten auskrystallisirende Phenylimesatin wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, und stellt dann kleine gelbe sternförmig vereinigte stark zugespitzte Säulen dar, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Von Kalilauge sowie von Salzsäure wird es beim Erwärmen leicht in Anilin und Isatin gespalten.

Bromphenylimesatin und Chlorphenylimesatin, $C_{14}H_9BrN_2O$ und $C_{14}H_9ClN_2O$, dargestellt durch Erhitzen von Brom- resp. Chloranilin mit wenig Alkohol, bilden feine orangegelbe seideglänzende Nadeln, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen, und von Kalilauge sowie von Salzsäure in die Componenten gespalten werden.

Aethylimesatin und Amylimesatin¹⁵⁾, $C_{10}H_{10}N_2O$ und $C_{13}H_{16}N_2O$, erhält man aus den entsprechenden isatoschwefligsauren Salzen durch Erhitzen oder bei der Einwirkung von wasserfreiem Aethylamin etc. auf Isatin. Auch aus Aethyl-anilin wurde eine analoge Verbindung, das Aethylphenylimesatin, durch Erwärmen von Isatin und Aethylanilin erhalten¹⁶⁾. Sie bilden gelbe krystallinische Pulver, die sich wenig in Aether, leichter in Alkohol lösen, und schön durch längeres Kochen mit Wasser, leicht durch Salzsäure in Isatin und Aethyl- resp. Amylamin zerlegt werden. Schweflige Säure führt sie direct in die isatoschwefligsauren Salze über.

2) Imasatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$ bildet sich als Nebenproduct bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Isatin (s. Isamsäure). Es bildet gelbe Nadeln oder krystallinische Körner von graugelber Farbe, die in Wasser und Aether unlöslich sind und sich nur wenig in kochendem Weingeist lösen. Von Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen. Kalilauge löst es mit bräunlicher Farbe. Analoge Producte, das Imachlorisatin (Chlorimasatin) $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$, Imabromisatin⁷⁾ $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$ und das Imabibromisatin erhält man nach demselben Verfahren aus Chlor-, Brom- und Bibromisatin. Sie zeigen in ihrem Verhalten mit Imasatin die grösste Aehnlichkeit.

3) Isamsäure, Isaminsäure, Imasatinsäure, Isatinaminsäure $C_{16}H_{13}N_3O_4$. Dieselbe bildet sich beim Erhitzen von isatinsaurem Ammoniak, und entsteht daher gleichzeitig bei der Darstellung von Imasatin.

Zur Darstellung der Isamsäure dampft man eine Lösung von isatinsaurem Ammoniak (aus isatinsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak) zur Syrupconsistenz, löst das gebildete isamsaure Ammoniak in kochendem Alkohol und versetzt heiss mit Salzsäure, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist.

Beim Erkalten krystallisirt die Isaminsäure in prächtig rothen dem Quecksilberjodid gleichenden Blättchen. Beim langsamen Verdunsten erhält man rubinrothe sechsseitige Tafeln mit Winkeln von ungefähr 110° . Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Aether. In concentrirter Schwefelsäure, in Salzsäure und Salpetersäure löst sie sich in der Kälte unverändert mit schön violetter Farbe. Aus einer verdünnten schwefelsauren oder salzsauren Lösung krystallisiren beim Erkalten violette Nadeln, die sich durch Wasser roth färben. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Ammoniak und Isatin gespalten. Durch Brom wird die Isamsäure in ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung

$C_{16}H_8Br_2N_3O_4$ (?) (Indelibrom) verwandelt. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes bis zum beginnenden Entweichen von Wasser bildet sich Isamamid (Amasatin) $C_{16}H_{14}N_4O_3$; ein Amid der Isaminsäure, das durch Kalilauge sowie durch Salzsäure schon in der Kälte in letztere zurückverwandelt wird. Es stellt ein schön gelbes geruch- und geschmackloses Pulver dar, das sich nicht in kaltem Wasser und Aether, wenig in Alkohol löst.

Isamsaures Ammoniak krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei starkem Trocknen 1 Mol. H_2O verlieren und in Isamamid übergehen.

Isamsaurer Baryt ($C_{16}H_{12}N_3O_4$)₂.Ba wird aus der Lösung von Isamsäure in Barytwasser beim Eindampfen in hellgelben Schuppen krystallisirt erhalten.

Substituirte Isamsäuren erhält man aus substituirten Isatinen nach demselben Verfahren.

Bromisamsäure ⁷⁾ $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. Die Darstellung ist analog der Chlorisamsäure; sie bildet ein krystallinisches schön rothes Pulver und löst sich fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagentien gegenüber zeigt sie dasselbe Verhalten wie Chlorisamsäure. Das Kalisalz $C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4$.K, dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Kali und Eindampfen der gelben Lösung, krystallisirt in hellgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen. Das Barytsalz erhält man auf dieselbe Weise als dunkelgelbe krystallinische Masse von der Zusammensetzung ($C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4$)₂.Ba + 2 H_2O , mit den meisten anderen Metallsalzen giebt die Lösung des Kalisalzes gelb- oder braungefärbte Niederschläge.

Bromisamid ⁷⁾ (Bromamasatin) bildet sich beim Erwärmen von bromisamsaurem Ammoniak sowie auch direct aus bromisaminsaurem Ammoniak beim Eindampfen bis zur Teigconsistenz. Es stellt ein gelbes, in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer lösliches Pulver dar, das in seinem Verhalten mit Chlorisamid die grösste Aehnlichkeit zeigt. Nach Gericke ⁷⁾ ist seine Zusammensetzung $C_{32}H_{20}Br_4N_6O_7$ (?). Beim Eindampfen von bromisaminsaurem Ammoniak erhält man anders zusammengesetzte nicht näher untersuchte Producte.

Chlorisamsäure $C_{16}H_{12}Cl_2N_3O_4$ erhält man durch Eindampfen von chlorisaminsaurem Ammoniak bis zur teigartigen Consistenz und Zersetzen des hierbei direct gebildeten Chlorisamamids durch kalte verdünnte Kalilauge; durch Salzsäure wird daraus Chlorisamsäure in rothen Flocken abgeschieden, die aus Alkohol, in dem sie leichter löslich als Isamsäure ist, in kleinen rothen sechsseitigen Säulen krystallisirt erhalten wird. In ihren Reactionen zeigt sie eine vollständige Uebereinstimmung mit Isamsäure.

Chlorisamamid $C_{16}H_{10}Cl_2N_3O_3$.NH₂ erhält man als gelbes Pulver beim Erhitzen von chlorisamsaurem Ammoniak.

Bichlorisamsäure und Bichlorisamid werden nach demselben Verfahren als Substanzen erhalten, die in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten mit der Isamsäure dem Isamid entsprechen.

Eine Reihe anderer Ammoniakderivate des Isatins erhielt Sommaruga ⁸⁾, als er eine alkoholische Isatinlösung in der Kälte mit Ammoniak sättigte und im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzte. Die Reactionsproducte lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem und heissem Alkohol von einander trennen. Das in kaltem ammoniakalischen Alkohol lösliche Product Desoximidoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_2$ hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols als braunes Harz, das durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Kalilauge und Wiederausfällen gereinigt wird und dann lichtgelbe Flocken darstellt, die sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen und bei 209° bis 210° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Durch 12stündiges Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr sowie beim Behandeln mit Natriumamalgam erhält man daraus Oxyamidohydroisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$ als gelbgraues in Alkalien und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Aus den in kaltem ammoniakalischen Alkohol schwer löslichen Producten extrahirt heisser Alkohol basisches Oxydiimidodiamidoisatin $C_{16}H_{14}N_6O_3$. Dasselbe scheidet sich aus Alkohol in schönen Krystallen ab, die unter vorhergehender Bräunung bei 295° bis 300° schmelzen. Das salpetersaure und das schwefelsaure Salz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_6O_3$.HNO₃ und $C_{16}H_{14}N_6O_3$.H₂SO₄ krystallisiren aus Wasser und zeichnen sich durch eine intensive blaugraue Fluorescenz ihrer Lösung aus. Beim Kochen mit 3proc. Natriumamalgam findet Ammoniakentwicklung statt, und man erhält nach dem Erkalten und Neutralisiren einen Körper, der aus Wasser umkrystallisirt die Zusammensetzung einer Diamidohydrindinsäure $C_{16}H_{16}N_4O_2$ besitzt. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 215° bis 217°. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man daraus eine aus viel heissem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, die beim

Erhitzen über 300° in benzoësäureartigen Blättchen sublimirt. Sie besitzt die Zusammensetzung einer Diimidohydrindincarbonsäure $C_{16}H_{12}N_4O_4$.

Aus dem in heissem Alkohol unlöslichen Theil lässt sich durch Auskochen mit sehr viel verdünnter Salzsäure und Zersetzen des gebildeten Hydrochlorats mit Ammoniak ein basischer Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_4O_2$, Isatindiamid [später⁸⁰) Diimidoisatin genannt], abscheiden, der aus viel Alkohol in papierähnlich verfilzten über 300° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das salpetersaure Salz sowie das salzsaure Salz bilden eigelbe aus feinen Nadeln bestehende Pulver, die sich in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht lösen; das Chromat stellt ein krystallinisches orangerotheres in Wasser schwer lösliches Pulver dar; man erhält es durch Kochen des Sulfats mit Kalibichromat und verdünnter Schwefelsäure. Das Sulfat $C_{16}H_{12}N_4O_2 \cdot H_2SO_4$ wird aus der siedend heissen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten. Behandelt man dasselbe unter Erwärmen mit 3proc. Natriumamalgam, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält beim Erkalten lange farblose Nadeln eines Natronsalzes von der Formel $C_{16}H_{12}O_3Na_3$. Die durch Schwefelsäure daraus abgeschiedene Base Hydromonoamidisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 213° ; 24stündiges Erhitzen mit Kalilauge (1,27 specif. Gew.) auf 100° verwandelt sie in das Kalisalz $C_{16}H_{12}N_3O_3 \cdot K$.

III. Condensationsproducte des Isatins.

Bei Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln (concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink etc.) verbindet sich Isatin unter Abspaltung von 1 oder 2 Mol. H_2O mit Phenolen, tertiären Basen und Kohlenwasserstoffen zu complicirten Substanzen von hohem Molekulargewicht¹²⁾. Erwärmt man z. B. Phenol und Isatin mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich ein weisser Körper, der sich wie ein complicirtes Phenol verhält und in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium in eine phtaleinartige Verbindung übergeführt wird. Von derartigen Condensationsproducten ist bisher nur der aus Isatin und Benzol entstehende Körper, das Indophenin, das in seinen Eigenschaften von allen anderen dieser Art vollständig verschieden ist, näher untersucht worden.

Indophenin $C_{20}H_{15}NO$. Man löst Isatin in der 30fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und schüttelt die Lösung mit Benzol bis die Farbe derselben rein blau geworden ist. (Diese Färbung ist so intensiv, dass sich $\frac{1}{2000}$ mg Isatin dadurch mit Sicherheit nachweisen lässt.) Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Indophenin durch Wasser in blauen Flocken, die durch Auskochen mit Wasser, Alkohol, Eisessig und Aether gereinigt, nach dem Trocknen ein dunkelblaues dem Indigo vollständig gleichendes Pulver darstellt, das auch beim Reiben Kupferglanz zeigt. Es ist unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Eisessig mit intensiv blauer Farbe. In Schwefelsäure und heissem Phenol, aus dem es in mikroskopischen Nadeln auf Zusatz von Alkohol auskrystallisirt, ist es leicht löslich. Durch Reductionsmittel wird es in eine farblose Hydroverbindung übergeführt, die sich schnell an der Luft oxydirt. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu sublimiren. Ein in seinen Eigenschaften vollständig dem Indophenin gleichendes Bromindophenin $C_{20}H_{14}Br \cdot NO$ wurde aus Bromisatin auf analoge Weise dargestellt.

IV. Reductionsproducte des Isatins.

a. Producte, die sich von einem Molekül Isatin ableiten.

1. Hydroisatin¹²⁾.

Diese Verbindung, die bis jetzt wegen ihrer ausserordentlichen Neigung sich zu Isatin zu oxydiren noch nicht isolirt dargestellt wurde, bildet sich bei Einwirkung von Zinkstaub auf eine essigsäure oder angesäuerte alkoholische Lösung von Isatin in der Kälte. Die gelbrothe Lösung entfärbt sich hierbei, indessen tritt die ursprüngliche Farbe beim Stehen an der Luft schneller beim Kochen wieder ein. Ein gleiches Verhalten zeigt Acetylisatin, die hellgelbe Lösung desselben in Eisessig wird durch Zinkstaub schnell entfärbt. Wasser fällt daraus eine weisse Substanz, die sich an der Luft schnell in Acetylisatin verwandelt.

2. Dioxindol.



Hydrindinsäure $C_8H_7NO_2 = C_6H_4$ $\left. \begin{array}{c} \text{CH.OH} \\ \text{CO.} \end{array} \right\}$ Zur Darstellung¹³⁾ desselben



übergiesst man Isatin mit Wasser und trägt allmählig unter Abkühlung 5proc.

Natriumamalgam ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelviolett, schliesslich (bei 50 g Isatin nach ein- bis zweitägiger Einwirkung) schmutziggelb. Man löst hierauf das sich ausscheidende Natriumsalz des Dioxindols in möglichst wenig Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und versetzt mit Chlorbarium. Das sich ausscheidende Barytsalz wird nach dem Auswaschen mit ungefähr 16 Thln. Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäss einige Zeit digerirt, wobei sich bereits ein grosser Theil des Dioxindols in grossen schwach bräunlich gefärbten Krystallen abscheidet, die sich durch Schlemmen leicht von schwefelsaurem Baryt trennen lassen. Aus der Mutterlauge erhält man weitere Mengen beim Eindampfen derselben im Vacuum bei 40° bis 50° nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure durch Barytwasser. Nach einem anderen Verfahren¹²⁾, das sich namentlich zur schnelleren Darstellung kleinerer Mengen von Dioxindol eignet, löst man Isatin in heissem Wasser, fügt wenig Salzsäure hinzu und kocht mit Zinkstaub bis zur dauernden Entfärbung. Aus der farblosen Lösung erhält man durch Extrahiren mit Aether das Dioxindol in reinem Zustande.

Das Dioxindol krystallisirt aus Wasser in grossen gelblichen durchsichtigen Krystallen, die nach Rammelsberg²⁶⁾ dem monosymmetrischen System angehören: $\infty P: \infty P = 78^\circ 40'$. $a:b = 1,012:1$. Es löst sich in 15 Thln. kalten und in 6 Thln. kochenden Wassers, in 15 Thln. kalten und 10 Thln. kochenden absoluten Alkohols und krystallisirt daraus in blendend weissen durchsichtigen Krystallen. Bei 180° schmilzt es zu einer violetten beim Erkalten strahligh krystallinisch erstarrenden Masse. Bei 195° tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Anilin ein. Die hellgelbe Lösung von Dioxindol in Wasser oxydirt sich schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen durch den Sauerstoff der Luft und färbt sich dabei tief roth unter Bildung von Isatin und Condensationsproducten desselben. Bei sehr langsamer Oxydation bildet sich viel Isatyd. Von Salpetersäure wird Dioxindol besonders beim Erwärmen lebhaft angegriffen unter Bildung von öligen nach Nitrobenzol und Bittermandelöl riechenden Körpern. Letztere Verbindung bildet sich beim Erwärmen von feuchtem Dioxindolsilber auf 60°. Ammoniak verwandelt das Dioxindol in alkoholischer Lösung in einen violetten in Salzsäure löslichen Körper. Mit Salzsäure und Schwefelsäure vereinigt es sich zu krystallisirten Verbindungen von der Formel $C_8H_7NO_2 \cdot HCl$ und $C_8H_7NO_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Das Dioxindol enthält zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome; indessen wird gewöhnlich mit Ausnahme des Bleisalzes nur ein Wasserstoff vertreten.

Das Barytsalz $C_{16}H_{12}N_2O_4 \cdot Ba + 4H_2O$, aus dem Natronsalz durch Fällen mit Chlorbarium dargestellt, bildet kleine würfelförmige Krystalle, die in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

Das Bleisalz $C_8H_5NO_2 \cdot Pb + 2H_2O$ bildet sich beim Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit basisch essigsaurem Blei. Weisser Niederschlag, der aus kleinen prismatischen Krystallen besteht.

Dioxindol-Natron $C_8H_6NO_2 \cdot Na + H_2O$ bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dioxindols und seiner Salze, und wird aus dem rohen bei der Reduction des Isatins erhaltenen Product durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ausfällen der wässrigen Lösung mit Alkohol und Aether in silberglänzenden weissen Schüppchen erhalten.

Das Silbersalz $C_8H_6NO_2 \cdot Ag$ fällt als weisser durch Licht und Wärme leicht veränderlicher Niederschlag beim Vermischen einer Lösung des Natronsalzes mit Silbernitrat und etwas Ammoniak.

Acetyldioxindol²⁷⁾ $C_8H_6NO_2 \cdot C_2H_3O$. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Dioxindol mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde auf 140°, und krystallisirt das gebildete Acetyldioxindol aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle. Es bildet farblose kurze prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 127°, die sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem lösen. Durch Einwirkung von Barytwasser in der Kälte wird die geschlossene Kette des Dioxindols gesprengt, und man erhält Acetylorthoamidomandelsäure, Acetylhydrindinsäure²⁰⁾. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Reduction der Acetylisatinsäure²⁰⁾ in essigsaurer Lösung mit 3proc. Natriumamalgam. Nach der Reinigung durch das Bleisalz krystallisirt sie aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform oder Eisessig, schwer in Aether lösen. Bei weiterer Reduction erhält man unter Essigsäureabspaltung Oxindol.

Bibromdioxindol $C_8H_5Br_2NO_2$ fällt aus einer gesättigten wässrigen Dioxindollösung auf Zusatz von überschüssigem Brom in röthlichgelben Blättchen aus, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Aus der dunkelrothen Lösung in Kalilauge wird es durch Salzsäure unverändert ausgefällt. Es schmilzt bei 170° und sublimirt bei höherem Erhitzen in dunkelrothen prismatischen Nadeln.

Aus der wässrigen Mutterlauge krystallisirt nach einiger Zeit Bromdioxindol $C_8H_6BrNO_2$ in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 165^0 , die sich ziemlich leicht in Alkohol und Wasser lösen. Man erhält es auch auf Zusatz von Bromwasser zu einer Lösung von Dioxindol.

Chlordioxindol $C_8H_6ClNO_2$ scheidet sich beim Durchleiten eines langsamen Chlorstromes durch eine kalt gesättigte Lösung von Dioxindol in Wasser in gelblichen Blättchen aus, die sich schwerer als Dioxindol in Wasser und Alkohol lösen, sich beim Erhitzen auf 80^0 bräunen und höher erhitzt unter Entwicklung stechender Dämpfe zersetzt werden.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor bildet sich

Dichlordioxindol $C_8H_6Cl_2NO_2$. Schmutzig grüne Schüppchen, ziemlich schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Es zersetzt sich bereits bei 75^0 .

Nitrosodioxindol $C_8H_6(NO)NO_2$, das erste Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dioxindol. Bei längerer Dauer der Einwirkung bildet sich leicht Benzoesäureäther. Zur Darstellung des Nitrosodioxindols löst man Dioxindol in möglichst wenig Alkohol, setzt 10 Thle. mit salpetriger Säure gesättigten Alkohols und 5 Thle. feingeriebenen kohlen-sauren Kalis hinzu und schüttelt bis sich die Masse unter gelindem Erwärmen schwach roth färbt. Nach dem Erkalten wäscht man mit absolutem Alkohol aus, verjagt denselben durch Abdampfen, löst wieder in Wasser und fällt das Nitrosodioxindol daraus durch Salzsäure. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation unter Anwendung von Thierkohle gereinigt stellt dasselbe ein gelbliches krystallinisches Pulver oder verfilzte Nadeln dar, die sich schwer in Wasser lösen und zwischen 300^0 und 310^0 schmelzen. Bei 340^0 sublimirt es in weissen Nadeln.

Das Nitrosodioxindol ist eine zweibasische Säure.

Das Ammoniak-salz $C_8H_5NONO_2 \cdot (NH_4) + \frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich beim Verdunsten einer ammoniakalischen Dioxindollösung in weissen seideglänzenden Blättern ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Barytsalz $C_8H_4(NO)NO_2 \cdot Ba$ und das Silbersalz $C_8H_4(NO)NO_2 \cdot Ag_2$ bilden weisse Niederschläge.

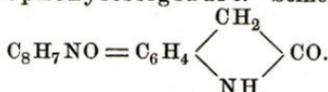
Bromnitrosodioxindol $C_8H_4Br_2(NO)NO_2$. Man erhält diese Verbindung auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Dioxindol als weissen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der aus Alkohol in glänzenden büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 275^0 krystallisirt. Höher erhitzt sublimirt die Verbindung in weissen Blättchen.

Azodioxindol $C_8H_6N_2O_2$. Erhitzt man Nitrosodioxindol mit 6 Thln. Eisen-vitriol in überschüssiger Kalilauge und wenig Wasser kurze Zeit, so scheidet Salzsäure aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Lösung Azodioxindol in weissen glänzenden Nadeln ab, die sich schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in kochendem lösen. Es schmilzt bei 300^0 , sublimirt aber schon bei 260^0 in farblosen Tafeln. Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Azodioxindol und Silbernitrat erhält man Azodioxindolsilber $C_8H_4Ag_2N_2O_2$ als weissen krystallinischen Niederschlag. Behandelt man Azodioxindol mit Natriumamalgam, so scheidet sich das Natronsalz des Azodioxindols als weisses amorphes Pulver ab. Durch Zersetzen desselben mit Salzsäure erhält man Azoxindol $C_8H_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$ als weissen in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen Würfeln krystallisirt. Es sublimirt ohne zu schmelzen bei 220^0 in weissen Blättchen. Ein Barytsalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}BaN_4O_2$ erhält man beim Vermischen der heissen wässrigen Lösung mit Chlorbarium und wenig Ammoniak.

3. Oxindol C_8H_7NO .

Dasselbe bildet sich bei der Reduction von Dioxindol in saurer Lösung mit Zinn oder Natriumamalgam sowie bei der Reduction der Orthonitrophenylessigsäure. Das von Knop¹⁵⁾ bei der Reduction des Isatins mit Zinn und Salzsäure erhaltene Indiretin ist späteren Untersuchungen zufolge unreines Oxindol.

Nach seiner Bildung aus Orthonitrophenylessigsäure ist das Oxindol das innere Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure. Seine Structurformel ist daher:



Zur Darstellung desselben aus Dioxindol¹⁴⁾ führt man Isatin mit Natriumamalgam in Dioxindolnatron über, verdünnt hierauf die Lauge mit Wasser so weit, dass 1 Thl. Isatin auf 100 Thle. Wasser kommen, und reducirt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure mittelst Natriumamalgam unter Erwärmen, bis die Farbe der Lösung auch nach dem Alkalischerwerden hellgelb bleibt. Nach

genauem Neutralisiren der sauren Lösung mit Soda dampft man ein, bis sich an der Oberfläche Oeltropfen zeigen, worauf das Oxindol nach 24stündigem Stehen in langen hellgelben Nadeln auskrystallisirt.

Zur Darstellung von Oxindol aus Phenylelessigsäure²⁸⁾ trägt man diese in kleinen Portionen (20 bis 30 g) in die 10fache Menge erwärmter Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 möglichst schnell ein, giesst das Reactionsproduct in viel Wasser und verjagt unter Zusatz von Wasser den grössten Theil der Salpetersäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade. Die beim Erkalten auskrystallisirenden Ortho- und Paranitrophenylelessigsäuren werden hierauf mit Zinn und concentrirter Salzsäure unter Abkühlung reducirt, aus der verdünnten Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit überschüssiger Kreide gekocht. Durch wiederholtes Extrahiren mit Aether erhält man daraus das Oxindol in weissen verfilzten Nadeln, während paraamidophenylelessigsaurer Kalk in der Mutterlauge bleibt. Die Ausbeute beträgt den dritten Theil der angewandten Phenylelessigsäure.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet das Oxindol lange farblose Nadeln¹⁴⁾ vom Schmelzpunkt 120°; unter Wasser schmilzt es schon unter 100°. Eine heiss gesättigte wässrige Lösung trübt sich daher erst beim Erkalten durch Ausscheidung von Oeltropfen und liefert dann Krystalle. Bei längerer Berührung mit der Luft oxydirt sich die wässrige Lösung zum Theil zu Dioxindol. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in Nadeln.

Es verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen, und bildet mit Metallen gut charakterisirte Salze. Salzsaures Oxindol von der Formel $C_8H_7NO \cdot HCl$ krystallisirt aus Wasser in hyroskopischen Nadeln.

Oxindol-Silber $C_8H_6NO \cdot Ag$ fällt als weisser voluminöser Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von Oxindol und Silbernitrat mit Ammoniak.

Acetyloxindol²⁷⁾ $C_8H_6NO \cdot C_2H_3O$ entsteht bei 5- bis 6stündigem Kochen von Oxindol mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. (Bei Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur entstehen Körper, die sich mit Eisenchlorid prachtvoll blau färben.) Es löst sich schwer in kaltem Wasser und Ligroin, leichter in Aether und heissem Wasser, aus dem es in farblosen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° krystallisirt, sehr leicht in Alkohol. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Natronlauge wird Oxindol regenerirt. Durch Lösen in kalter verdünnter Natronlauge und sofortiges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Acetylorthoamidophenylelessigsäure vom Schmelzpunkt 142° als grauweissen flockigen Niederschlag, der jedoch nicht vollständig rein erhalten werden konnte.

Bromoxindol¹⁴⁾ C_8H_6BrNO scheidet sich auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Oxindol in weissen federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 176°, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind und aus der Lösung in Kalilauge durch Salzsäure unverändert ausgefällt werden. Bei Einwirkung von überschüssigem Brom in der Wärme auf wässriges Oxindol bilden sich federförmige schmutzig blausviolette Krystalle von Tribromoxindol $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$. Dasselbe zersetzt sich bei 270° ohne zu schmelzen.

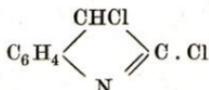
Nitrosooxindol $C_8H_6(NO)NO$. Man erhält die Verbindung beim Einleiten von salpetriger Säure in eine 1proc. Lösung von Oxindol. Die Flüssigkeit erstarrt sogleich oder erst nach einiger Zeit zu einem Brei von sehr feinen goldgelben Nadeln von Nitrosooxindol, die sich beim Trocknen verfilzen. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und wird von Kalilauge unverändert mit dunkelrother Farbe gelöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter lebhafter Reaction. Auf Zusatz von verdünntem Ammoniak zu einer Lösung von Nitrosooxindol und Silbernitrat erhält man ein Silbersalz von der Formel $C_8H_6(NO)NO \cdot Ag$ als orange-farbenen schleimigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein ziegelrothes Pulver bildet. Auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Nitrosooxindol scheiden sich hellgelbe Nadeln von Bromnitrosooxindol $C_8H_5(NO)BrNO$ ab, die sich bei 240° zersetzen ohne zu schmelzen oder zu sublimiren, und durch überschüssiges Brom in Tribromnitrosooxindol $C_8H_3(NO)Br_3NO$ verwandelt wird. Dasselbe bildet röthlichgelbe in Wasser unlösliche Flitter, die aus heissem Alkohol in schmutzig violetten Nadeln vom Schmelzpunkt 162° krystallisiren und bei 190° in langen rothen Spiesen sublimiren.

Amidooxindol $C_8H_6(NH_2)NO$. Reducirt man Nitrosooxindol mit Zinn und Salzsäure unter Erwärmen und dampft nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff die Lösung im Wasserstoffstrom bis zum Syrup ein, so krystallisiren beim Stehen im Exsiccator farblose Warzen von salzsaurem Amidooxindol $C_8H_6(NH_2)NO \cdot HCl$ aus, die durch Wasser unter Abscheidung einer harzigen rothen Substanz zersetzt werden. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, salpetrige Säure etc. wird es glatt in Isatin übergeführt⁸⁾. Reducirt man Nitrosoox-

indol mit Eisenvitriol und etwas Kalilauge, so erhält man einen metallisch grünen Farbstoff, der eine Fuchsin ähnliche Lösung giebt. Dieselbe Verbindung resp. Salze derselben erhält man auch aus Amidooxindol bei der Behandlung mit Cyankalium, mit Eisenfeile oder mit Zinkweiss in schwach saurer Lösung. Durch starke Säuren wird sie in Isatin und Amidooxindol gespalten, zu dem sie daher in derselben Beziehung steht wie das Murexid zum Uramil²⁹⁾.

Nitrooxindol¹²⁾ $C_8H_6(NO_2)NO$. Man erhält diese Verbindung durch Eintragen der berechneten Menge fein geriebenen Salpeters in eine abgekühlte Lösung von Oxindol in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Es bildet aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt hellgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 175° zersetzen. In Alkalien löst es sich mit rothgelber Farbe.

Chloroxindolchlorid²⁴⁾ $C_8H_5ClN.Cl$. Phosphorpentachlorid wirkt beim Erwärmen heftig auf Oxindol ein; es bildet sich unter Salzsäureentwicklung Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid, indem in dem Oxindol durch die Einwirkung des Phosphorperchlorids sowohl ein Wasserstoffatom wie ein Sauerstoffatom der Seitenkette durch Cl ersetzt wird. Die Formel des Chloroxindolchlorids ist daher folgende:



Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man Oxindol in Quantitäten von 2 g mit dem 3- bis 4fachen Phosphorperchlorid und wenig Phosphoroxychlorid kurze Zeit auf 50° bis 60° , löst das flüssige Reactionsproduct in Aether, giesst die bräunliche Lösung auf in Wasser suspendirte Schlemmkreide und destillirt nach Verdampfen des Aethers das Chloroxindolchlorid im Dampfstrom. Das so erhaltene Product besitzt einen äusserst unangenehmen an Faeces und Indol erinnernden stechenden Geruch. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin, ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in glänzenden indolähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 103° bis 104° auskrystallisirt. Es löst sich unverändert in starker Kalilauge und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Schwefelsäure zersetzt es unter Salzsäureentwicklung und Bildung eines grünen in Wasser unlöslichen Körpers. Geschmolzenes Natrium wirkt bei hoher Temperatur in einer Lösung von Aethyl- oder Amylalkohol unter Bildung geringer Mengen von Indol ein. Denselben Körper erhält man beim Erhitzen mit Eisenfeile und Kali oder Zinkstaub. Jodwasserstoffsäure reducirt Chloroxindolchlorid schon in der Kälte zu einem amorphen farblosen Körper mit schwach basischen Eigenschaften, Retinindol²⁴⁾, von der Zusammensetzung C_8H_5NO oder C_8H_9NO . Derselbe löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und ist in Natronlauge unlöslich. Durch salpetrigsaures Kali wird er in essigsaurer Lösung intensiv roth gefärbt; dieselbe Farbe ertheilt er einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. Beim Erhitzen erhält man unter theilweiser Verkohlung der Substanz Indol.

b. Producte, die sich von zwei oder mehr Molekülen Isatin ableiten.

1. Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung¹⁾ versetzt man eine warme alkoholische Lösung von Isatin mit Schwefelammonium. Bei ruhigem Stehen in einer verschlossenen Flasche scheiden sich weisse mikroskopische Schüppchen ab, deren Menge sich einige Tage hindurch vermehrt; der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen und zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach einer anderen Angabe¹⁾ erhält man Isatyd beim Erwärmen von Isatin in schwefelsäurehaltigem Wasser mit Zinkblech. Am vortheilhaftesten stellt man es dar durch Erwärmen von Isatin mit Zinkstaub in einer zur Lösung ungenügenden Menge Eisessig¹²⁾. Es bildet sich ferner bei der langsamen Oxydation einer wässrigen Lösung von Dioxindol an der Luft. Das nach einer dieser Methoden erhaltene Isatyd ist weiss mit einem Stich ins Graue, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in mikroskopischen Blättchen — schiefe Prismen mit rechtwinkliger Basis — abscheidet. Es erweicht beim Erhitzen und färbt sich dabei unter Zersetzung (in Indin und Isatin) braunviolett. Durch kochende Salpetersäure wird es in ein violettes Pulver verwandelt, das bei längerem Erhitzen wieder gelöst wird.

Von Kalilauge wird es in Isatin und Dioxindol (resp. dessen weitere Zersetzungsproducte: Indin, Hydrindin, Flavindin etc.) zersetzt. Es scheint danach ein Condensationsproduct von Dioxindol und Isatin zu sein und zu letzterem in ähnlicher Beziehung zu stehen wie Alloxantin zu Alloxan.

Chlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. Man erhält diese Verbindung²⁾ durch Behandeln von Chlorisatin mit Schwefelammonium als weissen pulverigen Niederschlag, der sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser und Alkohol löst, woraus er beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Krusten abgeschieden wird. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 220° verwandelt es sich in Chlorisatin, das zum Theil sublimirt, und Chlorindin; beim Erwärmen mit Kalilauge wird es in Chlorisatin, das sich zu chlorisatinsäurem Kali löst, und Chlorhydrindinsäure⁵⁾ (Erdmann's β -Chlorisatinsäure) gespalten.

Bibromisatyd und Bichlorisatyd, Zersetzungsproducte des Bibrom- und Bichlorisatins mit Schwefelammonium, stimmen in ihren äusseren Eigenschaften, ihrer Bildungsweise und ihrem chemischen Verhalten genau mit denen des Chlorisatids überein²⁾. Durch Kalilauge werden dieselben in Chlorisatinsäure und Chlorhydrindinsäure gespalten⁵⁾.

Disulfisatyd, Sulphisatyd, Sulfisatin $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$ (?). Zur Darstellung dieses Körpers²⁾ 1) leitet man Schwefelwasserstoff durch eine kochende concentrirte Lösung von Isatin in Alkohol, die sich hierbei gelb färbt und ein Gemenge von Isatyd und Schwefelkrystallen absetzt. Nachdem sich nach mehrtägigem Stehen die Menge derselben nicht vermehrt hat, versetzt man mit wenig Wasser, filtrirt von dem schwefelhaltigen Niederschlage ab, und fällt mit mehr Wasser das Disulfisatyd als braungraue harzige Masse.

Dasselbe bildet nach dem Trocknen ein gelbgraues amorphes geschmack- und geruchloses Pulver, das sich leicht in warmem Alkohol und Aether, nicht in kochendem Wasser löst. Beim Erhitzen im Glasrohre schwillt es stark an und zersetzt sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Von Salpetersäure wird es beim Kochen in nicht genauer untersuchte Körper, von Brom unter Entwicklung von Bromschwefel und Bromwasserstoff in Bromindin und andere nicht näher untersuchte Verbindungen zersetzt. Beim Behandeln mit Kali entstehen neben anderen Producten Indin und Sulphisatyd. Mit saurem schwefligsauren Ammoniak entstehen verschiedene Producte, unter anderen Isatin und sulfisatinsäures Ammoniak¹⁾ von noch nicht ganz sicher ermittelter Constitution; man erhält es aus Wasser in schönen blaugelben grade rechteckigen Tafeln.

Brombisulfisatyd⁷⁾ $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$. Bildet sich bei Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gelinde erwärmte alkoholische Lösung von Bromisatin. Nach einigem Stehen scheidet sich aus der fast entfärbten Flüssigkeit ein gelblichweisser aus Schwefel und Trisulfobromisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$ (?), einer nicht näher untersuchten gelblichen amorphen Substanz, bestehender Niederschlag ab, während Brombisulfisatyd in Lösung bleibt und durch Wasser ausgefällt wird. Es ist ein gelblichweisses nach dem Trocknen meist gelblich- oder röthlichgraues Pulver, das sich in Alkohol und Aether, dagegen nicht in Wasser löst. Unter heissem Wasser erweicht es; es schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Von Kali wird es in verschiedene nicht näher untersuchte Körper, unter anderen Sulfobromisatyd, zersetzt.

Sulfisatyd, Sulfasatyd $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. Bildet sich bei der Einwirkung von Kalilauge auf eine weingeistige Lösung von Bisulfisatyd als weisses krystallinisches geschmack- und geruchloses Pulver, das in Wasser unlöslich ist und aus kochendem Alkohol, von dem es nur spurenweise aufgenommen wird, in kleinen Krystallschuppen anschießt. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Rothfärbung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Von Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure in ein violettes Pulver (Nitrindin?) verwandelt. Von kalter Kalilauge wird es in Indin und verschiedene andere Körper zerlegt. Die Flüssigkeit entwickelt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Beim Behandeln mit warmer Kalilauge entsteht Hydrindin.

2. Indin $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Man erhält diesen Körper bei der Einwirkung von Kali auf Isatyd, Sulfisatyd oder Disulfisatyd, beim Erhitzen von Isatin sowie bei der Behandlung von Dioxindol mit wasserentziehenden Mitteln. Zur Darstellung desselben eignen sich folgende zwei Methoden am besten: Man übergiesst Disulfisatyd¹⁾ in einer Reibschale mit starker Kalilauge, so dass ein steifer Teig entsteht, den man unter tropfenweisem Zusatz von Kalilauge reibt, bis die Färbung beginnt rosenroth zu werden. Nach 5 bis 6 Minuten giesst man unter beständigem Reiben wenig Alkohol zu, bis die Flüssigkeit eine intensive rosenrothe Färbung angenommen hat, worauf man filtrirt und zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser auswäscht. Zur Reinigung verwandelt man das auf dem Filter zurückbleibende Indin durch Lösen in wenig concentrirter warmer Kalilauge in Indinkalium, wäscht die so erhaltenen Krystalle mit verdünntem Alkohol und zersetzt sie mit Salzsäure.

Zur Darstellung des Indins aus Dioxindol¹³) kocht man dasselbe mit Glycerin, das sich schnell tief roth färbt, verdünnt, wenn sich die Menge des ausgeschiedenen Körpers nicht mehr vermehrt, mit Wasser und filtrirt nach Zusatz von etwas Salzsäure von dem gebildeten Indin nach 24stündigem Stehen ab, das mit kochendem Wasser ausgewaschen wird, oder in kalter Kalilauge gelöst und nach dem Verdünnen der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt wird.

Das Indin ist ein violettrothes bis dunkel rosenrothes amorphes Pulver; es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether oder kochendem Alkohol, aus dem es sich in mikroskopischen Nadeln abscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unverändert mit rother Farbe. Salpetersäure verwandelt es in Nitrindin, das bei fortgesetztem Erhitzen wieder zerstört wird. Durch Brom färbt es sich violett unter Bildung von Bromindin. Alkoholische Kalilauge führt es beim Kochen in Hydrindin über. Mit saurem schwefligsauren Ammoniak vereinigt es sich zu einer nicht näher untersuchten Verbindung. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich ohne zu sublimieren.

Indin-Kalium $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot K$ [oder $C_{16}H_{11}N_2O_2 \cdot K?$] ³¹). Befeuchtet man Indin mit wenig Alkohol, erwärmt und setzt starke alkoholische Kalilauge zu, so löst sich dasselbe mit schwarzer Farbe. Beim Erkalten setzen sich kleine schwarze Krystalle der Kaliumverbindung ab, die mit Alkohol gewaschen und auf Thonplatten im Vacuum getrocknet werden. Dieselben zersetzen sich schon beim Stehen an feuchter Luft in Indin und Kali.

Bromindin $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. Man erhält es bei Einwirkung von Brom auf Indin¹⁾, beim Erhitzen von Bromisatyd auf 220° und Auskochen des gleichzeitig gebildeten Bromisatins mit Alkohol²⁾, sowie bei der Behandlung von Bisulfisatyd mit Brom neben anderen Zersetzungsproducten¹⁾. Es bildet ein schwarzrothes oder violettschwarzes Pulver, das sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist löst und in seinem Verhalten vollständig dem Indin entspricht.

Chlorindin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$ und Bichlorindin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$ wurden beim Erhitzen von Chlor- resp. Bichlorisatyd auf 200° oder bei der Einwirkung warmer Kalilauge auf dasselbe als violette Pulver erhalten, die in ihren Eigenschaften dem Bromindin vollständig gleichen.

Nitrindin¹⁾ $C_{16}H_8N_2O_2(NO_2)_2$. Man kocht Indin mit Salpetersäure, wobei es sich unter Entwicklung rother Dämpfe in ein schön violettes Pulver verwandelt, das mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt es sich. Von Kali wird es mit tief brauner Farbe gelöst; beim Erwärmen scheint es zersetzt zu werden. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether.

Indinschwefelsäure²²⁾ $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2 \cdot H_2O$. Dieselbe bildet sich durch Oxydation der Hydrindinschwefelsäure mit rothem Blutlaugensalz oder unterchlorigsaurem sauren Natron in alkalischer Lösung, durch Erhitzen mit wenigen Tropfen Salpetersäure, sowie beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft. Die freie Säure aus dem Barytsalz, durch Schwefelsäure abgeschieden, bildet einen dunkelrothen mit der Zeit krystallinisch erstarrenden Syrup, der sich leicht in Wasser mit rother Farbe, schwierig in Alkohol löst, und aus der alkoholischen Lösung durch Aether in rothen Flocken ausgeschieden wird. Beim Erhitzen sublimirt eine schön rothe krystallinische Verbindung. Durch überschüssiges Alkali verwandelt sich die rothe Farbe der Säure und ihrer Salze in eine gelbe. Die hierbei gebildete Flavindinschwefelsäure resp. deren Salze, welche zur Indinschwefelsäure in demselben Verhältniss zu stehen scheint wie Isatinsäure zu Isatin, konnte nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Durch Mineralsäuren wird Indinschwefelsäure regenerirt. Von Schwefelwasserstoff, leichter von Schwefelammonium sowie durch Zink wird die Indinschwefelsäure zu Hydrindinschwefelsäure reducirt. Die Salze der Indinschwefelsäure sind fast sämmtlich in Wasser löslich.

Das Bariumsalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2 \cdot Ba$ erhält man durch Oxydation von hydrindinschwefelsaurem Baryt, den man zweckmässig mit verdünntem Ammoniak übergießt, an der Luft als fein krystallinisches Pulver von feurig carminrother Farbe oder als dunkel rothbraune Nadeln beim Erhitzen von hydrindinsaurem Baryt mit wenig Salpetersäure. Es ist ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in einer wässrigeren Lösung von Chlorbarium, in Alkohol, in kalter Salzsäure oder Salpetersäure.

Das Kaliumsalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2 \cdot K_2 + 5H_2O$ bildet sich bei der Oxydation des hydrindinsauren Kalis an der Luft oder durch Ferricyanalkalium, und scheidet sich aus einer heissen Lösung von Indinsulfosäure nach Zusatz von überschüssigem Chlorkalium beim Erkalten in tief dunkelrothen metallisch glänzenden verfilzten Nadeln ab. Es löst sich in 8 bis 10 Thln. reinen Wassers, ist dagegen in Lösungen eines Kaliumsalzes vollständig unlöslich.

Das Silbersalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2 \cdot Ag_2$ wird beim Vermischen einer Lösung der Säure mit überschüssigem Silbernitrat in kleinen rothbraunen Nadeln erhalten.

3. Hydrindin $C_{32}H_{11}N_4O_5$ (?).

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Indin, Isatan, Isatyd, Sulfisatyd oder Disulfisatyd und wird am besten nach folgenden Methoden dargestellt¹⁾.

1. Man erwärmt mit Alkohol befeuchtetes Indin mit starker Kalilauge, bis die anfangs schwarze Lösung entfärbt ist. Beim Erkalten scheiden sich weisse seidenglänzende Nadeln von Hydrindinkali aus, die man mit Wasser zersetzt.

2. Behandelt man Isatyd mit Kali und wenig Wasser, so entsteht eine schön rosenrothe Lösung, die beim Eindampfen nach Zusatz von Salzsäure gelb wird und beim Erkalten ein Gemenge von Hydrindin und Isatin absetzt. Das Isatin wird durch Behandlung mit wenig kochendem Alkohol entfernt.

3. Man löst Sulfisatyd in schwach erwärmter Kalilauge; beim Erkalten scheidet sich Hydrindin-Kali ab (s. u.), aus der das Kali durch Waschen mit Wasser entfernt wird.

Nach einer dieser Methoden dargestellt, bildet das Hydrindin ein weisses oder blassgelbes Pulver, das sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Alkohol löst und sich daraus beim Erkalten in kleinen rhombischen sechsseitigen Nadeln abscheidet. In concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert gelöst. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 300° färbt es sich unter Bildung von Indin braunviolett. Beim Kochen mit Salpetersäure erhält man ein dem Nitrindin ähnliches violettes Pulver.

Hydrindin-Kali $C_{32}H_{21}KNO_5 + 3H_2O$ (?) scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Hydrindin in warmer Kalilauge in blassgelben seidenglänzenden Nadeln aus. Durch Waschen mit Wasser zerlegt sich die Verbindung in Hydrindin und Kali.

Hydrindinschwefelsäure²²⁾. Dieselbe bildet sich bei der Reduction von Isatinschwefelsäure oder Indinschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Zink und Schwefelsäure. Zur Darstellung sättigt man eine Lösung von Isatinschwefelsäure in Wasser (1:5) mit Ammoniak und kocht mit Schwefelammonium bis kein Ammoniak mehr entweicht; aus der blassrothen Lösung, die das Ammoniaksalz der Hydrindinschwefelsäure enthält, fällt Chlorbarium das Barytsalz von der Zusammensetzung $C_8H_6NO_4SBa + 2H_2O$ als weisses aus glänzenden Schüppchen bestehendes Pulver, das sich an der Luft etwas röthlich färbt. Man erhält aus demselben die freie Hydrindinschwefelsäure als strahlig krystallinische Masse, die sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und nicht in Aether löst, und durch Oxydation an der Luft leicht eine röthliche Färbung annimmt. Die Salze derselben lösen sich fast alle leicht in Wasser und gehen durch Oxydation an der Luft namentlich in alkalischer Lösung leicht in die entsprechenden Indinschwefelsäuren über.

Leukindinschwefelsäure²²⁾. Erhitzt man das Reductionsproduct der Isatinschwefelsäure mit Schwefelammonium direct ohne vorheriges Auskochen des Ammoniaks mit überschüssigem Barytwasser bis zur Entfernung des Ammoniaks, so scheiden sich beim Eindampfen und Stehenlassen glänzende Krystalle von leukindinschwefelsaurem Baryt $C_8H_6O_5NS \cdot Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ aus. Dasselbe färbt sich nicht roth beim Stehen in alkalischer Lösung an der Luft, geht jedoch beim Eintrocknen mit Salpetersäure in indinschwefelsaures Salz über. Die freie Leukindinschwefelsäure erhält man aus dem Barytsalz als weisse krystallinische Masse, die sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst und an der Luft ihre Farbe nicht verändert. Sie unterscheidet sich in der Zusammensetzung von Hydrindinschwefelsäure durch 1 Mol. H_2O .

4. Flavindin $C_{24}H_{15}N_3O_3$ (?).

Erwärmt man Indin oder Bisulfisatyd längere Zeit mit weingeistigem Kali, so bildet sich nach Laurent¹⁾ ein Körper, der sich von Hydrindin durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure trennen lässt. Derselbe löst sich wenig in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in blassgelben mikroskopischen Nadeln. Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat erhält man ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_3O_6Ag_3$ (?), flavindinsaures Silber. Knop¹³⁾ gelang es nicht, nach Laurent's Angaben Flavindin zu erhalten.

5. Isatan¹⁾ ¹³⁾ $C_{32}H_{24}N_4O_5$ oder $C_{32}H_{26}N_4O_6$ (?).

Dasselbe bildet sich zuweilen beim Kochen von Bisulfisatyd mit saurem schwefligsauren Ammoniak als weisses Pulver, welches durch Kochen mit Weingeist von gleichzeitig gebildeten Producten getrennt, und aus viel heissem Alkohol, in

dem es sich sehr schwer löst, in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann. Bis zum Schmelzen erhitzt färbt es sich braunroth unter Bildung von Isatin und Indin. Alkoholisches Kali löst es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der Salzsäure Isatin und eine harzartige Substanz ausfällt. Mit dieser Substanz als identisch trotz eines etwas höheren Wasserstoffgehaltes betrachtet Knop¹³⁾ einen Körper, der sich bei der Reduction von Isatin mit Natriumamalgam bildet. Isatin wird in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Abkühlung mit flüssigem Natriumamalgam unter fortwährendem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, die schwach vorwalten muss, reducirt. Nach vollendeter Reduction wird die hellgelbe Flüssigkeit mit Aether extrahirt, aus dem das Isatin in kleinen weissen Würfeln auskrystallisirt.

Ein Silbersalz des Isatans von der Zusammensetzung $C_{32}H_{22}N_4O_6 \cdot Ag_4$ erhält man als weissen Niederschlag auf Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Isatin und Silbernitrat; bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130° spaltet es sich in Oxindol (Indiretin) und hydrindinsaures Kali. Frd.

Isatinamide s. S. 822. **Isatinaminsäure** s. S. 823.

Isatinsäure s. S. 818.

Isatinschwefelsäure syn. **Isatinsulfonsäure** s. S. 774.

Isatinschweflige Säure, Isatoschweflige Säure s. S. 819 u. 820.

Isatochlorin, Isaton und Isatopurpurin s. unter Isatin (S. 817).

Isatyd s. S. 829.

Iserin, tesseral, Octaëder, zum Theil mit $\infty O \infty$ und ∞O , oder unbestimmt eckige Körner bildend, eingewachsen oder lose (Titaneisensand zum Theil), auch derb und eingesprengt. Eisenschwarz, unvollkommen metallisch glänzend, besonders auf den muscheligen Bruchflächen, undurchsichtig, hat schwarzen bis dunkelbraunen Strich, $H. = 6,0$ bis $6,5$ und spec. Gew. = $4,4$ bis $4,9$. Magnetisch. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, auf Titan reagirend. Nach den Analysen des losen von der Iserwiese in Böhmen¹⁾ und anderer, wie des von Sio-Fok am Plattensee in Ungarn²⁾ und des deutlich octaëdrisch krystallisirten im Nephelindolerit von Meiches in Hessen³⁾, im Titansäuregehalt neben FeO und Fe_2O_3 wechselnd, nebenbei auch MnO , MgO und CaO enthaltend, näher der Formel des Ilmenit als der des Magnetit mit stellvertretendem $2FeO \cdot TiO_2$ stehend. Kt.

Isländisch-Moos syn. *Cetraria islandica* s. Bd. II, S. 503.

Isoalkohole s. Bd. I, S. 263.

Isocetinsäure s. unter Jatropha.

Isofumarsäure nennt Kämmerer⁴⁾ die durch Zersetzung von Isofumarylchlorid (s. Bd. I, S. 72) mit Wasser erhaltene Säure, die eine harte warzenförmige Krystallmasse bildet; das Barytsalz $C_4H_2O_4 \cdot Ba$ und das Bleisalz $C_4H_2O_4 \cdot Pb$ werden durch Fällen aus dem Ammoniaksalz dargestellt; Kupfersalz und Silbersalz sind in Wasser löslich. Fg.

Isoklas, Isoklasit, wahrscheinlich von Joachimsthal in Böhmen, aufgewachsene grosse und kleine Krystalle bildend, die, nach F. Sandberger⁵⁾ in der Form übereinstimmend ein Prisma von $136^{\circ} 50'$ mit Abstumpfung der scharfen Kanten und einer schiefen Endfläche darstellend, für klinorhombisch, später für anorthisch gehalten wurden. Sehr leicht spaltbar parallel den Längsflächen. Die kleinen Krystalle sind frisch, farblos, glasglänzend, auf den Längsflächen perlmutterartig, haben $H. = 1,5$ und spec. Gew. = $2,82$. Die grossen Krystalle sind verwittert, schneeweiss und matt. Vor dem Löthrohre leuchten die kleinen Krystalle, schmelzen nicht schwierig zur durchscheinenden krystallinischen Kugel und sind in Salzsäure leicht löslich. Köttwitz fand $49,51$ Kalkerde, $29,90$ Phosphorsäure, $2,06$ Wasser bei 100° , $18,53$ beim Glühen. Die grossen gleichgestalteten Krystalle leuchten vor dem Löthrohre nicht, schmelzen sehr leicht, die Flamme gelb färbend und enthalten $1,0$ Kalkerde, $17,3$ Magnesia, $9,8$ Natron, $34,0$ Phosphorsäure, $0,36$ Eisenoxyd und Thonerde, $24,26$ Wasser bei 100° , $9,22$ beim Glühen, $0,18$ Unlösliches, und bilden demnach eine Pseudomorphose des Isoklas. Kt.

¹⁾ Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. 2, S. 153. — ²⁾ C. v. Hauer, Wien. Acad. Ber. 19, S. 350. — ³⁾ A. Knop, Ann. Ch. Pharm. 123, S. 348. — ⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 139, S. 265. — ⁵⁾ N. J. f. Min. 1870, S. 306 u. 988.

Isolatoren. Isoliren s. unter Elektrizität Bd. II, S. 1180.

Isolin nennt C. G. Williams¹⁾ die im rohen Chinolin enthaltene Base $C_{14}H_{17}N$ (s. Bd. II, S. 555).

Isolusin nannte Peschier einen harzartigen bitteren Körper, den er aus verschiedenen Polygala-Arten: *P. Senega*, *P. amara* und *P. Chamaebuxus* darstellte, vielleicht unreines Senegin (s. d. Art.).

Isomalsäure s. Bd. I, S. 72.

Isomerie, chemische. Bis in die zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts war als ein keines weiteren Beweises bedürftendes Axiom die Vorstellung maassgebend, dass eine chemische Verbindung bei gleicher procentischer Zusammensetzung immer nur einerlei Eigenschaften besitzen könne. Von dem Jahre 1821 wurden jedoch That-sachen bekannt, welche mit dieser Ansicht im Widerspruch sich befanden. Zunächst wurde durch die Entdeckung des Dimorphismus durch Mitscherlich nach-gewiesen, dass ein und derselbe Körper bezüglich seiner äusseren Form in zwei verschiedenen Zuständen existiren könne, und kurz darauf zeigten die Unter-suchungen von Wöhler (1823) und Liebig (1824) über die Cyansäure und Knall-säure, dass auch die chemischen Eigenschaften ohne Aenderung der Zusammen-setzung wechselnde sein können. Diese Beobachtungen, anfänglich Versuchsfehlern bei der analytischen Bestimmung zugeschrieben, fanden in der Folge eine glänzende Bestätigung durch die Untersuchungen Faraday's über die Kohlenwasserstoffe des Oelgases, durch die von Berzelius aufgefundenen Unterschiede in den Eigen-schaften der Zinnsäuren und später der Weinsäure und Traubensäure. Gelegent-lich dieser letzteren Untersuchung gebrauchte Berzelius zum ersten Male für Körper dieser Art das Wort „isomer“ (von *ισομερής*, aus gleichen Theilen zusammen-gesetzt). Von da an nahm die Zahl der isomeren Verbindungen besonders in der organischen Chemie ausserordentlich rasch zu. Es zeigte sich bald, dass die Isomerie auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden könne, und wurde dadurch eine Unterscheidung des Begriffes nothwendig gemacht.

Die Verschiedenheit gewisser Körper bei gleicher procentischer Zusammen-setzung kann entweder eine äusserliche physikalische (krystallinischer oder amorpher Zustand, verschiedene Krystallform, Härte, specif. Gewicht, Farbe, Schmelz-punkt u. s. w.) ohne wesentliche Aenderung des chemischen Verhaltens, oder eine auch auf die chemischen Eigenschaften (verschiedenes Verhalten gegen Reagentien, verschiedenartige Zersetzungsproducte etc.) sich erstreckende sein.

In ersterer Art verschiedene Zustände unterscheidet man gewöhnlich als „Modificationen“ einer Verbindung oder als „physikalische Isomerie“ (s. folg. Art.) von den der zweiten Kategorie angehörenden „chemisch isomeren“ Verbindungen.

Zur Erklärung der verschiedenen Fälle der Isomerie dient in ungezwungener Weise die atomistische Hypothese. Nach derselben verbinden sich die Atome der Elemente zu einem Molekül einer Verbindung. Diese Moleküle lagern sich wieder aneinander und geben eine sinnlich wahrnehmbare Menge derselben. Je nach-dem nun diese Anlagerung in regelmässiger oder unregelmässiger Weise erfolgt, entsteht der krystallinische oder amorphe Zustand, je nach dem Symmetriegesetze, welchem die Moleküle bei ihrer regelmässigen Gruppierung folgen, wird das eine oder andere Krystallsystem erzeugt. Es lässt sich bei dieser Betrachtung ferner leicht begreifen, wie durch die mehr oder weniger dichte Gruppierung manche chemische Eigenschaften wie Löslichkeit, Angreifbarkeit durch chemische Agen-tien überhaupt eine Veränderung erfahren können. Auf diese Weise erklären sich die verschiedenen Modificationen eines Körpers.

Wenn aber die elementaren Atome selbst entweder bei gleichbleibender Anzahl in verschiedener Art, oder ohne Aenderung des atomistischen Verhältnisses in verschiedener Anzahl zu einem Molekül zusammentreten, so müssen Körper ent- stehen, welche ausser dem verschiedenen physikalischen Verhalten auch noch einen ganz verschiedenen chemischen Charakter besitzen. Diese Fälle bezeichnet man als eigentliche Isomerie mit den Unterabtheilungen „Metamerie“ (verursacht durch die verschiedene Gruppierung der einzelnen Atome bei gleicher Anzahl) und „Polymerie“ (bedingt durch ein verschiedenes grosses Molekulargewicht der isomeren Verbindungen).

Theoretisch ist somit ein ganz bestimmtes Unterscheidungsmerkmal zwischen physikalischer und chemischer Isomerie gegeben, praktisch lässt sich jedoch, da uns sichere Anhaltspunkte zur Erkennung der beiden Zustände fehlen, eine solche Unterscheidung häufig nicht streng durchzuführen, und so ist daher in der Wahl

¹⁾ J. pr. Chem. 102, S. 335.

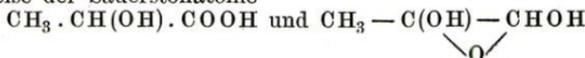
der Bezeichnungen „Modification und Isomerie“ eine gewisse Willkür nicht zu vermeiden, welche sogar in dem Ausdruck „isomere Modification“ zu einer Verschmelzung der beiden Begriffe geführt hat.

Als Modificationsen eines Körpers bezeichnen wir das Auftreten derselben in krystallisirten oder amorphen Zustände, oder in verschiedenen Krystallformen (Polymorphie), z. B. die Modificationsen des kohlen-sauren Kalks, Kalkspaths und Arragonits, die der Titansäure, Rutil-Anatas; die des Eisenoxyds, der Thonerde, der arsenigen Säure, der Kieselsäure, des Quecksilberoxyds u. s. w. Ausser der physikalischen Verschiedenheit der Form ist auch noch eine mehr oder weniger grosse Verschiedenheit an wichtigen chemischen Eigenschaften nachzuweisen, z. B. dass amorphe Kieselsäure in kochendem Alkali löslich, die krystallisirte dagegen unlöslich ist, oder dass sich amorphes Quecksilberoxyd durch Oxalsäurelösung leicht in oxalsaures Salz verwandelt, während das krystallisirte nicht angegriffen wird u. a. m.

Auch die verschiedenen Zustände, in welchen viele der isolirten Elemente auftreten können, und für welche Berzelius 1839 die Bezeichnung Allotropie (von *ἀλλοτροπος*, ungleich beschaffen) eingeführt hat, rechnet man gewöhnlich zu den Modificationsen. Auch hier ist es sehr fraglich, ob die allotropischen Zustände der Elemente auf eine verschiedenartige Gruppierung der Moleküle oder auf eine verschiedene Constitution der Moleküle selbst zurückzuführen seien. Die Allotropie des Sauerstoffs (inactiver Sauerstoff und Ozon) ist hauptsächlich durch ein verschiedenes Molekulargewicht, also durch Polymerie bedingt, und auch bei anderen Elementen wie Schwefel, Selen, Phosphor u. a. sind Thatsachen bekannt, welche die gleiche Annahme als wahrscheinlich erscheinen lassen.

Zu diesen Fällen von physikalischer Isomerie gehören auch einige organische Verbindungen von gleicher Molekularformel, welche bei wesentlich gleichartigem chemischen Verhalten Abweichungen in gewissen physikalischen Eigenschaften z. B. in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht zeigen. Eines der besten Beispiele dieser Art bietet die Isomerie zwischen Fleischmilchsäure und Gährungsmilchsäure. Die erstere dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links ab, und zeigt sich auch in dem Krystallwassergehalt und der Löslichkeit ihrer Salze verschieden von der letzteren optisch inactiven Modification.

Um hier die Isomerie zu erklären, müsste man entweder eine verschiedene Verbindungsweise der Sauerstoffatome

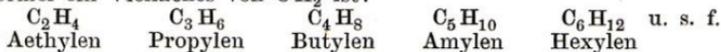


oder aber eine sehr gut denkbare räumliche Verschiedenheit in der Gruppierung (geometrische Isomerie) annehmen.

Die eigentlich isomeren Substanzen theilt man ein in polymere und metamere.

Polymer nennt man Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedener Molekulargrösse. Ihre empirischen Formeln sind entweder ganze Vielfache von einander oder wenigstens von einer einfachsten empirischen Verhältnissformel.

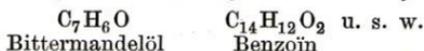
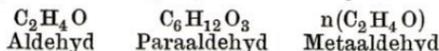
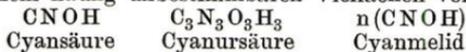
Hierher gehören die verschiedenen Kohlenwasserstoffe der Aethylengasreihe, deren Formel ein Vielfaches von CH_2 ist:



ferner:



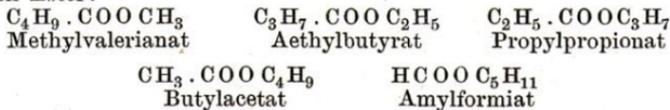
Von dieser lediglich in einem verschiedenen Molekulargewicht sich zeigenden Polymerie pflegt man als einen besonderen Fall die „genetische Polymerie“ zu unterscheiden. Dieselbe besteht darin, dass gewisse Körper die Fähigkeit besitzen, ohne äussere Veranlassung oder durch gewisse Reagentien ihr Molekulargewicht zu vergrössern, indem die einfachen Moleküle ohne wesentliche Aenderung ihrer Structur sich zu einem häufig unbestimmbaren Vielfachen vereinigen, z. B.:



Metamer nennt man diejenigen bei gleichem Molekulargewicht isomeren Körper, bei welchen man sich durch die verschiedene Stellung der einzelnen

Atome eine gewisse Rechenhaft über die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften geben kann. Das genaue Studium der organischen Verbindungen und die hierbei beobachteten Isomeriefälle haben zu einer weiteren Unterscheidung dieses Begriffes geführt.

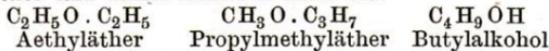
Als metamer im engeren Sinne bezeichnet man diejenigen Verbindungen, bei welchen die Verschiedenheit der Constitution in einer Verschiedenheit der in ihnen anzunehmenden Radicale besteht. In diesem Sinne metamer können daher nur solche Verbindungen genannt werden, welche gleichzeitig mehrere Kohlenstoffkerne enthalten, welche nicht durch Kohlenstoff selbst, sondern durch andere mehrwerthige Atome mit einander verbunden sind. Hierher gehören z. B. die isomeren Ester:



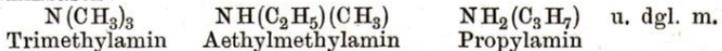
die Ester und damit isomeren Säuren:



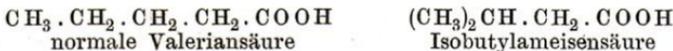
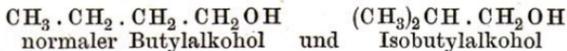
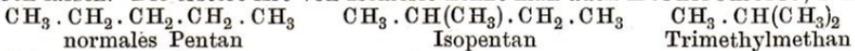
die isomeren Aether und damit isomeren Alkohole:



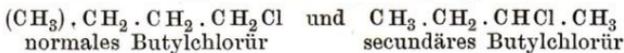
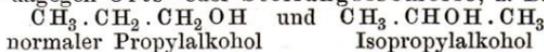
die isomeren Aminbasen:



Als structurisomer bezeichnet man diejenigen Körper, welche bei gleichem Kohlenstoffkern (d. h. bei gleicher Anzahl unter sich verbundener Kohlenstoffatome) die Isomerie auf eine verschiedene Gruppierung der Kohlenstoffatome selbst oder auf eine verschiedene Vertheilung der damit verbundenen Elemente zurückführen lassen. Die erstere Art von Isomerie nennt man auch Kernisomerie, z. B.:

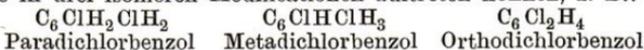


Die letztere dagegen Orts- oder Stellungsisomerie, z. B.:



sowie: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Cl$ und $(CH_3)_3CCl$
Isobutylchlorür tertiäres Butylchlorür

Die Zahl der orts- oder stellungsisomeren Körper ist besonders zahlreich bei den aromatischen Verbindungen, bei denen schon die einfachsten Benzoldisstitutionsproducte in drei isomeren Modificationen auftreten können, z. B.:



C. H.

Isomerie, physikalische. Allotropie, Dimorphie, Heteromorphie, Polymorphie, Polysymmetrie. Ausser den Isomerieverhältnissen, bei welchen zwei Körper, trotz gleicher procentischer Zusammensetzung, sich in allen ihren Eigenschaften von einander unterscheiden, giebt es auch solche, die bloss durch eine Verschiedenheit in ihrem physikalischen Verhalten (specif. Gewicht, Löslichkeit, Schmelz- oder Siedepunkt, specif. Volumen, Krystallform etc.) sich kennzeichnen, weshalb sie zum Unterschiede von chemisch isomeren die Bezeichnung

physikalisch-isomere Körper erhalten haben¹⁾. — Während die verschiedenen Eigenschaften der chemisch isomeren Körper einer verschiedenartigen Anordnung der das Molekül bildenden Atome (Metamerie) oder einer zwar relativ gleichen, doch absolut verschiedenen Anzahl derselben im Molekül (Polymerie) zugeschrieben werden, muss bei den chemisch ident und physikalisch von einander abweichend sich verhaltenden Körpern eine verschiedenartige Aneinanderlagerung oder Anzahl der chemischen (Theil-) Moleküle im (grösseren) physikalischen angenommen werden. — Wiewohl das physikalische Verhalten der den meisten Körpern zukommenden drei Aggregatzustände auch diese als verschiedene physikalisch-isomere Modificationen anzusehen berechtigt²⁾, sind ihre gegenseitigen Beziehungen vom hier in Betracht kommenden Standpunkte aus nicht genügend studirt worden und lediglich bei den verschiedenen Abänderungen im festen Zustande hinreichend aufgeklärt. Die auffallendsten physikalische Verschiedenheit, welche sowohl einfache wie zusammengesetzte feste Körper darbieten, giebt sich zwischen dem amorphen und krystallisirten Zustande kund, aber auch in letzterem sind mancherlei Modificationen möglich und bekannt, die entweder auf verschiedene Symmetrieverhältnisse (Krystallsysteme — mit denen also selbstverständlich auch verschiedene physikalische Eigenschaften in Verbindung stehen), oder bei einem und demselben Grade der Symmetrie auf verschiedene relative Dimensionen ihrer Gestalten (verschiedene Krystallreihen — die sich ebenfalls physikalisch verschieden verhalten) zurückgeführt werden können.

Berzelius, welcher das Auftreten verschiedener Modificationen bei einfachen Körpern als etwas wesentlich Verschiedenes von derselben Erscheinung bei Verbindungen ansah, belegte sie bei den ersteren mit dem Namen Allotropie³⁾, während für die letzteren die Ausdrücke Dimorphie (Mitscherlich⁴⁾, Heteromorphie (Berzelius⁵⁾ und Polymorphie (Dumas⁶⁾ sich einbürgerten. Schon lange, bevor E. Mitscherlich⁷⁾ die Fähigkeit des Schwefels in zweierlei Formen zu krystallisiren nachwies, waren ähnliche Thatsachen bei zusammengesetzten Körpern bekannt, jedoch wegen der herrschenden Anschauung, dass jeder chemisch definite Körper seine eigne (also je eine) Gestalt besitze, verschiedene Krystallformen dagegen auf verschiedene chemische Natur hindeuten, nicht mit Bestimmtheit ausgesprochen worden. Durch die im Jahre 1788 von Klaproth⁸⁾ ausgeführte Analyse des bereits als besonderes Mineral (Romé de l'Isle u. A.) unterschiedenen Aragonits und den damit gelieferten Nachweis, dass er die Zusammensetzung des Kalkspathes besitze, wurde der erste Schritt zur Kenntniss polymorpher Körper gethan. Auf die Verschiedenheit der Form beider Mineralien machten aber erst Brochant⁹⁾ und Häüy¹⁰⁾ aufmerksam und hielten, trotz Bernhardi's¹¹⁾ Versuchen beide Mineralien auf eine gemeinschaftliche Primärforn zurückzuführen, an ihrer Meinung fest. Ungeachtet der zahlreichen Analysen von Biot, Thénard, Fourcroy, Vauquelin, welche alle für den Aragonit seine mit dem Kalkspath identische Zusammensetzung bestätigten, bestanden Häüy und dessen Anhänger auf der Theorie, dass jeder chemischen Verbindung bloss eine Form zukomme. Dieselbe schien in Stromeyer's¹²⁾ Analysen, die in Aragoniten verschiedener Fundorte die Gegenwart geringer Mengen Strontium [was Kirwan¹³⁾ bereits im Jahre 1794 vermuthet hatte] nachwiesen, eine Stütze zu finden, indem nach Häüy das Strontiumcarbonat (dessen Form bereits bekannt war) wenn auch in untergeordneten Quantitäten eine so grosse Krystallisationskraft besitzen sollte, dass es selbst dem überwiegenden Calciumcarbonat seine Form aufzuprägen im Stande sei. Erneuerte Analysen, welche sowohl in Frankreich wie in Deutschland (Bucholz, Meissner) angestellt wurden, bewiesen nicht nur, dass es strontiumfreie Aragonite gebe, sondern führten Fourcroy und Vauquelin sogar dazu die Frage aufzuwerfen, warum denn eigentlich für eine und dieselbe chemische Verbindung nicht zweierlei Formen angenommen werden dürfen. Allein diese auf die eben angeführten gewichtigen Thatsachen sich stützende Vermuthung, welche schon auf Grund der bereits von Romé de l'Isle (1772) und Leblanc (1787) gekannten Erscheinung [welche später (1809) auch von Bernhardi studirt wurde] des Auftretens von Vitriolen in verschiedener Form als eine

1) Carus, Ann. Ch. Pharm. 126, S. 214; 130, S. 237. — 2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 1, S. 97. — 3) Jahresber. 20. 2. Abthl. S. 12. 1841. — 4) Wo zuerst der Ausdruck Dimorphie gebraucht worden ist, habe ich nicht ausfindig machen können. — 5) Jahresber. 11, S. 46. 1832. — 6) Cours de philosophie chimique 1837; vgl. A. Naquet, De l'allotropie et de l'isomerie. 1860. — 7) Abh. Berl. Acad. 1823, S. 43. — 8) Bergmann. J. 1, S. 299. — 9) Traité de minéralogie. 1800. — 10) Traité de min. 1801. — 11) Gehlen's Journ. 5, 1807. — 12) Gilb. Ann. 43, 45, 47, 49, 51, 54, 63; Schweigg. J. 11, 13. — 13) Elem. of Mineralogy. 1794.

wohlberechtigte angesehen werden musste, vermochte gegen die herrschende Annahme nicht anzukämpfen, bis es Mitscherlich gelang zuerst am Natriumtriphosphat, dann am Schwefel und später auch an vielen anderen Körpern die Dimorphie unumstösslich zu begründen¹⁴⁾.

Die gegenwärtige Kenntniss der krystallisirten Körper, besonders seitdem mehr Gewicht auf das Studium künstlich dargestellter sowohl organischer wie anorganischer Verbindungen gelegt wird, berechtigt uns zu der Annahme, dass die Polymorphie eine viel verbreitetere Eigenschaft ist, als man bisher anzuerkennen geneigt war, und erklärt sich dieselbe aus den verschiedenen Bedingungen, unter welchen die Krystallisation zu Stande kommen kann.

Die Polymorphie ist bei folgenden Körpern nachgewiesen:

Elemente

C	regulär (Diamant), monosymmetrisch (Graphit)
S	rhombisch (der natürlich und künstlich sowohl aus Lösungen abgeschiedene, wie sublimirte — O. Silvestri) monosymmetrisch (aus dem Schmelzfluss und aus Lösungen — Pasteur, Barilari)
Se	monosymmetrisch (gewöhnliche)? (graue Modification)
P	regulär (gewöhnliche), amorph? (rothe Modification)
Zn	regulär (G. Rose), hexagonal
Fe	regulär (im Stabeisen), rhombisch (im Spiegeleisen) (J. N. v. Fuchs)
Sn	tetragonal (Miller), regulär? (Frankenheim), rhombisch (Trechmann ¹⁵⁾); eine nicht näher bestimmte Krystallform besitzt das Zinn bei sehr niedriger Temperatur ¹⁶⁾
Ir	regulär (auch mit Platin), hexagonal (in isomorphen Mischungen mit Osmium) (G. Rose)
Pd	regulär, hexagonal, tetragonal? (Leonhard, Sowerby) (wahrscheinlich sind alle Platinmetalle regulär und hexagonal).

Oxyde

Cu O	asymmetrisch? (Tenorit), monosymmetrisch (Melakonit)
As ₂ O ₃	regulär (Arsenikblüthe), rhombisch (Claudetit)
Sb ₂ O ₃	regulär (Senarmontit), rhombisch (Valentinit)
Si O ₂	hexagonal (Quarz), rhombisch (Asmanit), asymmetrisch? (Tridymit)
Ti O ₂	α -tetragonal (Rutil), β -tetragonal (Anatas), rhombisch (Brookit).

Schwefel-, Arsen- und Antimon-Verbindungen

Fe S ₂	regulär (Eisenkies), rhombisch (Markasit)
Fe (S, As) ₂	" (im Kobaltglanz), rhombisch (Arsenkies)
Fe As ₂	" (im Speiskobalt), rhombisch (Arseneisen)
Co (S, As) ₂	" (im Kobaltglanz), rhombisch (im Kobaltarsenkies, Glaucodot)
Ni (S, As) ₂	regulär (Arsennickelglanz), rhombisch (im Wolfachit)
Ni (S, As, Sb) ₂	" (Antimonnickelglanz), rhombisch (Wolfachit)
(Co, Ni, Fe) As ₂	" (Speiskobalt, Chloantit), rhombisch (Weissnickelkies); demnach Fe, Co, Ni mit S ₂ , As ₂ , Sb ₂ verbunden sämmtlich dimorph ¹⁷⁾

¹⁴⁾ Ann. ch. phys. [2] 19 (1821); Abh. Berl. Acad. 1822/23. Spätere Arbeiten finden sich noch in Pogg. Ann., den Monatsber. d. Berl. Acad., in den Ann. des mines, in d. Handl. K. Acad. Stockholm etc. — ¹⁵⁾ Min. Mag. Gr. Br. and Irel. No. 15. 1879.

¹⁶⁾ Fritzsche, Mem. Acad. St. Petersb. [7] 15. 1870.

¹⁷⁾ Die hier zusammengestellten Verbindungen sowie einige der folgenden, z. B. die Carbonate und Sulfate, zeigen die Eigenschaft, auch in variablen Mengen sich gegenseitig vertreten zu können, isomorph zu sein, und sind daher alle die Körper, welche für sich dimorph sind und zugleich mit anderen isomorph, in ihren Beziehungen zu einander als isodimorph (Johnston, Pogg. Ann. 25, S. 312) bezeichnet worden. Es ist daher meistens berechtigt anzunehmen, dass ein Körper dimorph sei, wenn er zu einem anderen, dem diese Eigenschaft zukommt, im Verhältniss der Isomorphie steht.

Cu ₂ S	regulär (im Silberglanz und künstlich), rhombisch (Kupferglanz), hexagonal? (Cuprein)
Ag ₂ S	regulär (Silberglanz), rhombisch (Akantit)
Ag ₂ Se	" (Selsilber), rhombisch (im Eukairit mit Cu ₂ Se)
ZnS	" (Zinkblende), hexagonal (Wurtzit)
CdS	" (in der Zinkblende), hexagonal (Greenockit)
FeS	" (in der Eisennickelblende), hexagonal (im Wurtzit)
NiS	" (in der Eisennickelblende), " (Millerit)
HgS	hexagonal (Zinnober), amorph? (Metacinnabarit).

Haloïdverbindungen

MnCl ₂ + 4H ₂ O	α-monosymmetrisch, β-monosymmetrisch
HgJ ₂	rhombisch (gelb), tetragonal (roth)
(NH ₄) ₂ SiF ₆	regulär hexagonal.

Sauerstoffsalze

HKJ ₂ O ₆	rhombisch, α-monosymmetrisch, β-monosymmetrisch
NaNO ₃	hexagonal (Natralsalpeter), rhombisch (künstlich)
KNO ₃	α-rhombisch (Salpeter), β-rhombisch, hexagonal
NH ₄ NO ₃	" β-rhombisch, hexagonal, regulär
AgNO ₃	" hexagonal
CaCO ₃	hexagonal (Kalkspath), rhombisch (Aragonit)
MgCO ₃	" (Magnesit), rhombisch (im Manganocalcit und auch künstlich — G. Rose)
FeCO ₃	hexagonal (Eisenspath), rhombisch (im Manganocalcit)
MnCO ₃	hexagonal (Manganspath), rhombisch (im Manganocalcit)
PbCO ₃	hexagonal (im Plumbocalcit), rhombisch (Weissbleierz)
ZnCO ₃	" (Zinkspath), rhombisch (mit PbCO ₃ im Iglesiasit)
BaCO ₃	" ? (im Neotyp), rhombisch (Witherit)
SrCO ₃	" ? (im Strontianocalcit), rhombisch (Strontianit)
K ₂ SO ₄	rhombisch, hexagonal
MgSO ₄ + 7H ₂ O	rhombisch (Epsomit), monosymmetrisch (im Cupromagnesit und künstlich mit FeSO ₄ + 7H ₂ O)
ZnSO ₄ + 7H ₂ O	rhombisch (Goslarit), monosymmetrisch (künstl. mit Eisenvitriol in Mischkrystallen)
NiSO ₄ + 7H ₂ O	rhombisch (Morenosit), monosymmetrisch (künstlich mit Eisenvitriol in Mischkrystallen)
FeSO ₄ + 7H ₂ O	rhombisch (künstl. mit Zn und Mg-Vitriol), monosymmetrisch (Melantherit)
MnSO ₄ + 7H ₂ O	rhombisch (künstl. mit Zn u. Mg-Vitriol), monosymmetr. (Mallardit, mit FeSO ₄ + 7H ₂ O im Luckit ¹⁸)
NiSO ₄ + 6H ₂ O	tetragonal (künstl.), monosymmetrisch (künstl.)
BeSO ₄ + 4H ₂ O	tetragonal (für sich), rhombisch (in Mischkrystallen mit BeSeO ₄ + 4H ₂ O ¹⁹)
BeSeO ₄ + 4H ₂ O	tetragonal (in Mischkrystallen mit BeSO ₄ + 4H ₂ O), rhombisch (für sich)
K ₂ Cr ₂ O ₇	asymmetrisch, ?
H ₂ NaPO ₄ + H ₂ O	α-rhombisch, β-rhombisch
Al ₂ SiO ₅	α-rhombisch (Andalusit), β-rhombisch (Sillimanit), asymmetrisch (Cyanit)
H ₂ Ca ₄ (Al,Fe) ₆ Si ₆ O ₂₆	rhombisch (Zoisit), monosymmetrisch (Epidot)
(Mn,Fe,Ca) ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	regulär (Granat), monosymmetrisch (Partschin)
R ₂ SiO ₃	tritt in sechs verschiedenen Formen auf in zwei gesonderten Reihen, die je eine rhombische, monosymmetrische und asymmetrische Modification aufweisen. Wenn auch verschiedenen Krystallsystemen angehörend, sind die Glieder jeder der beiden Reihen durch grosse Aehnlichkeit in ihren geometrischen Eigenschaften charakterisirt, während sie den entsprechenden Gliedern der anderen (Parallel-) Reihe in dieser Beziehung fern

¹⁸) Carnot, Soc. min. de France. 1879. p. 117, 168. — ¹⁹) Topsöe, Wien. Acad. Ber. 66, 2. Abthl. 1872.

stehen. An Stelle von $\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{SiO}_3$ tritt auch $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3$ oder wird $3(\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{SiO}_3)$ durch $(\overset{\text{II}}{\text{R}})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ersetzt. Die beiden Gruppen, die Pyroxene und Amphibole, sind zuerst von H. Rose und v. Bonsdorff im Berzelius'schen Laboratorium in chemischer Beziehung studirt worden.

R sind die Alkalien; $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Ca, Mg, Fe, Mn}$; $(\overset{\text{II}}{\text{R}})_3 = \text{Al}_2, \text{Fe}_2, \text{Ti}_2$?

	Pyroxene	Amphibole
rhombisch	Mg Si O ₃ (Mg, Fe) Si O ₃	Enstatit Kupfferit
monosymmetrisch	Ca Si O ₃ (Ca, Mg) Si O ₃ R ₆ (R ₂) ₄ Si ₁₅ O ₄₅	Bronzit Wollastonit Diopsid Spodumen
asymmetrisch	Mg, Ca Si ₂ O ₆ } Mg Al ₂ Si O ₆ } (Mn, Ca) Si O ₃	Tremolith Glaukophan Hornblende Hermannit ?
Na ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂ + 2H ₂ O .		regulär (Analcim), rhombisch (Eudnophit)
H ₄ CaAl ₂ Si ₆ O ₁₈ + 3H ₂ O		α-monosymm. (Heulandit), β-monosymm. (Epistilbit ²⁰), asymm. ? (Orizit ²¹)
R ₂ Al ₂ Si ₆ O ₁₆		monosymm. (Orthoklas), asymm. (Albit, Mikroklin)
BaAl ₂ Si ₂ O ₈ } R ₂ Al ₂ Si ₂ O ₈ }		monosymm. (Hyalophan), asymm. (Barytplagioklas) (R = K, Na)
Ca Ti Si O ₅		regulär (künstl. G. Rose), monosymm. (Titanit), rhombisch (Guarinit)
Fe (Ta, Nb) ₂ O ₆		tetragonal (Tapiolit), rhombisch (Tantalit, Columbit).

Organische Verbindungen

CH ₃ . CBr ₂ . COOH	Bibrompropionsäure, rhombisch? (Schmelzp. 64 ⁰), tetragonal? (Schmelzp. 51 ⁰)
C ₆ H ₄ ClNO ₂	Metachlornitrobenzol, rhombisch? (Schmelzpunkt 44 ⁰), ? (Schmelzp. 23 ⁰)
C ₆ HBr ₄ NO ₂	Nitrotetrabrombenzol, ? (Schmelzp. 96 ⁰), ? (Schmelzp. 60 ⁰)
C ₆ H ₃ Cl(NO ₂) ₂	Nitrometachlornitrobenzol, monosymm. (Schmelzpunkt 36 ⁰), monosymm. (Schmelzp. 37 ⁰), rhomb. (Schmelzp. 39 ⁰)
C ₆ H ₃ Cl(NO ₂) ₂	Nitroparachlornitrobenzol, rhomb. (Schmelzp. 50 ⁰), rhomb. (Schmelzp. 43 ⁰)
C ₈ H ₉ NH ₂ . HCl	Salzsaures α-Metaxylylin, zwei monosymm. Modificationen
C ₆ H ₄ (NO ₂). OH	Paranitrophenol, zwei monosymm. Modificationen
C ₆ H ₄ (OH) ₂	Hydrochinon, monosymm. (Schmelzpunkt 169 ⁰), hexagonal (etwas unter 169 ⁰)
C ₇ H ₇ . NH. C ₂ H ₅ O	Acettoluidin (para), rhombisch (Schmelzp. ?), monosymm. (Schmelzp. ?)
C ₆ H ₄ (NO ₂)COOH	Metanitrobenzoësäure, drei verschiedene monosymm. Modificationen (Schmelzp. 141 ⁰ bis 142 ⁰)
C ₁₂ O ₁₂ (NH ₄) ₆ + 9H ₂ O	Mellithsaures Ammonium, zwei rhomb. Modificationen
C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂	Stilbendichlorid, O. Lehmann unterscheidet vier Modificationen
C ₁₃ H ₈ Br ₂	Dibromfluoren, monosymmetrisch (166 ⁰), monosymm. (162 ⁰), O. Lehmann unterscheidet noch zwei Modificationen, welche er mikroskopisch beobachtete
(C ₆ H ₅ . CH) ₂ O	Hydro (Isohydro-) benzoïn-Anhydrid, monosymm. (102 ⁰), monosymm. (132 ⁰)
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (C ₂ H ₅ O) ₂	Isohydrobenzoïnbiacetat, ? (117 ⁰), rhomb. (105 ⁰)
(C ₆ H ₅) ₂ CO	Benzophenon, rhomb. (48 ⁰ bis 49 ⁰), monosymm. (26 ⁰)
(C ₆ H ₅)CO(C ₇ H ₇)	Paratolyphenylketon, monosymm. (58 ⁰), hexagonal (55 ⁰)
N { (C ₇ H ₅ O) ₂ } { O. C ₇ H ₅ O ₂ }	Tribenzhydroxylamin, drei monosymm. Modificationen mit Schmelzpunkt 100 ⁰ , 112 ⁰ und 141 ⁰ (O. Lehmann beobachtete noch eine vierte)

²⁰) Des Cloizeaux, Soc. min. de France. 1879. p. 161; Tenne, N. Jahrb. f. Min. etc. 1880, S. 43. — ²¹) Grattarola, Atti Soc. Tosc. 4. Pisa 1879.

N	$\left\{ \begin{array}{l} C_7H_5O \\ C_8H_7O_2 \end{array} \right.$	Benzanisbenzhydroxylamin, rhombisch (124 ⁰), monosymm. (110 ⁰), asymm. (113 ⁰)
N	$\left\{ \begin{array}{l} (C_7H_5O)_2 \\ O.C_8H_7O_2 \end{array} \right.$	Dibenzanishydroxylamin, monosymm. (110 ⁰), ? (109 ⁰)
N	$\left\{ \begin{array}{l} C_8H_7O_2 \\ C_7H_5O \end{array} \right.$	Anisbenzhydroxylamin, monosymm. (137 ⁰), ? (110 ⁰)
N	$\left\{ \begin{array}{l} C_8H_7O_2 \\ C_7H_5O \\ O.C_8H_7O_2 \end{array} \right.$	Anisbenzanishydroxylamin, zwei monosymmetrische Modificationen vom Schmelzpunkt 152 ⁰ und 148 ⁰
N	$\left\{ \begin{array}{l} C_7H_5O \\ C_8H_7O_2 \\ O.C_8H_7O_2 \end{array} \right.$	Benzdianishydroxylamin, zwei asymmetrische Modificationen vom Schmelzpunkt 137 ^{1/2} ⁰ bis 138 ^{1/2} ⁰
NO	$\left\{ \begin{array}{l} CO.(C_6H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$	Dibenzhydroxamsäureäthylester, rhomb. (Schmelzp. 58 ⁰), asymm. (Schmelzp. 63 ⁰)
NO	$\left\{ \begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \end{array} \right.$	Aethylbenzhydroxamsäure, zwei monosymm. Modificationen vom Schmelzpunkt 53 ⁰ resp. 68 ⁰

Manche polymorphe Substanzen, wie es zuerst Pasteur²²⁾ bemerkte, zeigen die auffallende Neigung in ihren Krystallformen, selbst wenn diese verschiedenen Symmetriesystemen angehören, eine grosse Aehnlichkeit aufzuweisen, einander „nachzuahmen“ und dabei oft auch in ihren optischen und anderen physikalischen Verhältnissen einige Analogie (so weit es eben bei verschiedener Symmetrie möglich) zu zeigen. So besitzen die rhombischen Modificationen von As_2O_3 und Sb_2O_3 eine prismatische Form, deren Winkel (70⁰ 32') gerade die Grösse des Winkels des regulären Octaëders erreicht, in welcher Form die reguläre Modification beider Körper ausschliesslich vorkommt. Der Aragonit hat ein Prisma von 116⁰ 10', zu welchem noch eine Symmetrieebene (das Brachypinakoid) hinzutritt. Diese schliesst mit den Prismenflächen Winkel von 121⁰ 55' ein, die also ähnlich dem hexagonalen Prismenwinkel (120⁰) des Kalkspathes sind. Die Prismenzonenaxe, welche dabei der hexagonalen Hauptaxe entsprechen würde, ist hier die erste optische Mittellinie und der optische Axenwinkel der Substanz sehr klein (circa 18⁰), erinnernd an die Einaxigkeit des hexagonal krystallisirenden Kalkspathes. Das Prisma des rhombischen K_2SO_4 zeigt einen Winkel von 120⁰ 24', die Neigung der primären Pyramide zur Basis (111. 001) beträgt 123⁰ 40', während die entsprechenden Gestalten der hexagonalen Modification die Werthe 120⁰ resp. 124⁰ 0' besitzen. Die Pyroxene und Amphibole zeigen in allen ihren drei Modificationen eine entsprechende Spaltbarkeit und eine analoge Lage ihrer optischen Axenebenen u. s. w. Zu dieser Aehnlichkeit in geometrischer und physikalischer Beziehung tritt bei einigen polymorphen Körpern noch die Fähigkeit hinzu, nach ihren entsprechenden Flächen mit einander parallel zu verwachsen (Orthoklas und Albit z. B.). Es sind dies Erscheinungen, welche Scacchi²³⁾ als etwas wesentlich Verschiedenes von der Polymorphie unter der Bezeichnung Polysymmetrie zu unterscheiden für nöthig hielt.

Die hauptsächlichste Ursache, welche die Bildung der verschiedenen physikalisch isomeren Modificationen bedingt, ist die verschiedene Temperatur. (Nach Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran begünstigen das Zustandekommen derselben auch übersättigte Lösungen.) So ist schon von Mitscherlich die Entstehung des monosymmetrischen Schwefels aus dem Schmelzflusse bei langsamem Erkalten beobachtet worden; so die Umwandlung einiger Sulfate (Vitriole) unter Erzeugung von Paramorphosen bei wechselnden Temperaturzuständen von Haidinger²⁴⁾ und Mitscherlich²⁵⁾ studirt worden; so erkannte Wöhler²⁶⁾ im Undurchsichtigerwerden der geschmolzenen arsenigen Säure einen Beweis für die Umwandlung derselben unter neu eingetretenen Temperaturbedingungen; Berzelius betrachtete schon das durchs Erwärmen hervorgerufene Zerspringen des Aragonit als im Zusammenhange stehend mit seiner Umwandlung in Kalkspath; G. Rose²⁷⁾ verdanken wir eingehende experimentelle Untersuchungen über die Bildungsbedingungen des Calciumcarbonats in seinen beiden Formen; Franken-

²²⁾ Ann. ch. phys. [3] 23, p. 267. — ²³⁾ Mem. Accad. Torino. 1862. 21; Accad. Napoli, maggio 1862; maggio 1863. — ²⁴⁾ Pogg. Ann. 6, S. 191; 11, S. 173, 366. — ²⁵⁾ Ebend. 10, S. 338; 11, S. 323. — ²⁶⁾ Ebend. 26, S. 177. — ²⁷⁾ Ebend. 42, S. 553; Abh. Berl. Acad. 1856.

heim²⁸) und O. Lehmann²⁹) untersuchten mit Hilfe des Mikroskopes die Umwandlungserscheinungen zahlreicher Substanzen unter variablen Temperaturverhältnissen u. s. w. Und aus allen diesen Beobachtungen ist unzweifelhaft erwiesen worden, dass der Temperaturänderung die Hauptrolle bei der Bildung verschiedener physikalisch-isomerer Modificationen zufällt. Damit eng verbunden sind natürlich auch all' die Eigenschaften, wie das spezifische Gewicht (also auch das spezifische Volumen), die Löslichkeit. Ferner lassen sich bei den verschiedenen Abänderungen andere Cohäsionsverhältnisse, daher auch andere Härte constatiren, da die Ursache dieser Eigenschaften in der Art der Symmetrie der Krystalle resp. in der molekularen Anordnung in denselben zu suchen ist. Bei der Umwandlung einer physikalisch-isomeren Modification in eine andere wird endlich ausnahmslos entweder Wärmeentwicklung oder Wärmebindung beobachtet, ganz analog wie es beim Uebergange eines Körpers aus einem Aggregatzustand in einen anderen der Fall ist, wie beim HerauskrySTALLISIREN aus einer Lösung oder KrySTALLINISCHWERDEN eines amorphen Körpers³⁰) oder bei der Bildung chemischer (auch Molekular-) Verbindungen und Zersetzung solcher, also in allen Fällen, wo die kleinsten Theilchen in nähere Berührung mit einander kommen oder auseinander gerissen werden, wo eine stabilere oder weniger stabile Gleichgewichtslage von denselben angenommen wird, wo eine molekulare Condensation oder Dilatation stattfindet. — Auf die Verschiedenheit des Schmelzpunktes bei polymorphen Körpern hat wohl Wöhler³¹) zuerst aufmerksam gemacht. Später stellte es sich jedoch heraus, dass nicht bei allen Körpern jede physikalisch-isomere Modification ihren eigenen Schmelzpunkt besitzt, sondern bloss die bei höherer Temperatur entstehende, während die anderen zuerst die verschiedenen Umwandlungsstufen passiren müssen, bevor sie zum Schmelzen resp. zur flüssigen physikalisch-isomeren Modification gelangen. — Kaum sind die verschiedenen Abänderungen eines Körpers auf ihre Eigenschaften eingehender studirt worden, als es bezüglich des Calciumcarbonates von Seiten G. Rose's geschehen ist. Die Resultate sind folgende:

Der Aragonit besitzt eine grössere Härte als Kalkspath (ritzt ihn), zerfällt bei der Rothgluth in Pulver resp. wandelt sich in Kalkspath um (wogegen dieser bei gleicher Behandlung unverändert bleibt), sein specif. Gewicht ist höher als dasjenige des Kalkspathes (Aragonit = 2,947 bis 2,951; Kalkspath = 2,723 bis 2,733). Lösungsmitteln gegenüber leistet der Aragonit einen grösseren Widerstand. Berechnet man den Verlust (V), den Aragonit und Kalkspath in demselben Lösungsmittel (L) in derselben Zeit (Z in Minuten und Secunden ausgedrückt) erleiden, und zwar auf die Weise, dass der Verlust beim Kalkspath = 100 gesetzt wird, so hat man für den Aragonit:

L	Z	V	L	Z	V
Salzsäure . .	3' 35"	72,64	Ammoniumnitrat .	115' 45"	95,71
Essigsäure . .	4' 3"	45,45	Ammoniumsulfat .	115' 45"	88,89
Salmiaklösung	42' 30"	75,75			

G. Rose beobachtete ferner, dass bei niederen Temperaturen (auf nassem Wege) sowohl Kalkspath wie Aragonit entstehen können, je höher die Temperatur steigt, um so leichter sich Aragonit bildet, dass aber endlich eine Temperatur erreicht wird, bei welcher bloss Kalkspath (geschmolzen unter starkem Druck) entsteht. — Aehnliches erwähnt Frankenheim bezüglich des Kaliumnitrat, dessen beide Modificationen: α (die rhombische) und β (die hexagonal-rhomboëdrische) bis circa 300° neben einander bestehen können, wiewohl β sich leicht in α umwandelt, bis schliesslich bei einer noch höheren, aber nicht genau bestimmten Temperatur nur noch β allein übrig bleibt.

Die Thatsache, dass sowohl Elemente wie auch ihre Verbindungen Erscheinungen der Polymorphie zeigen können, hatte schon Frankenheim³²) und Berzelius³³) veranlasst anzunehmen, dass in letzteren einmal die eine, das andere Mal die andere Modification des Elementes in der Verbindung enthalten sei. Frankenheim sah z. B. den Eisenkies und den Markasit (FeS_2) als Verbindungen des Eisens einmal mit dem rhombischen, im anderen Falle mit dem monosymmetrischen Schwefel an. Diese Ansicht ist nicht nur seinerzeits von Anderen (Breit-

²⁸) Pogg. Ann. 37, S. 642; 40, S. 447; 92, S. 354; 93, S. 14. — ²⁹) Zeitschr. f. Krystallogr. 1, S. 44, 97, 453. 1877; Unters. über physikal. Isomerie. Mühlhausen im Elsass. 1877. — ³⁰) Nach H. Rose geschieht dieser Uebergang bei der As_2O_3 aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand unter Lichterscheinung. — ³¹) Ann. Ch. Pharm. 41, S. 155. — ³²) J. pr. Chem. 16, S. 1; Jahresber. Berz. 20. 2. Abth. S. 7. — ³³) Jahresber. Berz. 23, S. 44; 24, S. 32; K. Vet. Acad. Handl. 1843, p. 1.

haupt³⁴⁾ acceptirt worden, sondern gewann bei fortschreitendem Studium organischer Verbindungen eine grössere Wahrscheinlichkeit, als die Beobachtung lehrte, dass physikalisch-isomere Modificationen Derivate liefern können, welche in einem eben solchen Verhältniss (von physikalischer Isomerie) zu einander stehen³⁵⁾.

Die Körper, welche wir hier unter dem gemeinschaftlichen Namen von physikalisch-isomeren vereinigt hatten, stellen sich jedoch nach O. Lehmann's Untersuchungen (zu denen allerdings bloss solche mit nicht allzu hohem Schmelzpunkt und nicht zu schwer lösliche verwendet werden konnten) als zwei wohl zu trennenden Kategorien angehörend heraus. „Ein Theil derselben, z. B. Ammoniumnitrat, gestattet eine Umwandlung zweier Modificationen ineinander in jedem Sinne, so dass bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Formen, welche sich berühren, die Ueberschreitung einer bestimmten Temperatur (normale Umwandlungstemperatur) die Umwandlung in dem einen Sinne (unter Wärmebindung), die Abkühlung unter den gleichen Wärmegrad dieselbe im entgegengesetzten Sinne (unter Wärmeentwicklung) hervorbringt. Die Analogie ihres Verhaltens mit demjenigen der Molekülverbindungen führt zu der Annahme, dass sie aus einer verschiedenen Zahl chemischer Moleküle, welche zu einem physikalischen verbunden sind, bestehen. Die Umwandlung in dem einen Sinne wäre dann ein Zerfallen der grösseren Moleküle der einen Modification in die kleineren der anderen (daher Wärmebindung), in dem anderen Sinne die Verbindung der kleineren Moleküle zu einem grösseren (Wärmeentwicklung). Diese Körper nennt O. Lehmann „physikalisch-polymer“. In einem solchen Verhältniss würden die verschiedenen Aggregatzustände zu einander stehen.

Die übrigen Substanzen, z. B. Paranitrophenol, besitzen eine labile und eine stabile Modification, und es gelingt bei ihnen höchstens die (nicht bei einer bestimmten Temperatur stattfindende) Umwandlung der ersten in die zweite, nicht umgekehrt. Jede der beiden Modificationen hat ihren bestimmten Schmelzpunkt, und zwar „die labile stets den niedrigeren“. O. Lehmann nimmt an, dass die physikalischen Moleküle zweier solcher Modificationen aus einer gleichen Anzahl chemischer, aber in verschiedener Anordnung (von denen die eine einer stabileren Gleichgewichtslage entspricht) zusammengesetzt sind. Daher die Bezeichnung: „physikalisch-metamere“.

Bei vielen in der Natur vorkommenden Körpern ist oft eine Umwandlung schwierig hervorzurufen, und es bleibt daher unentschieden, welcher der beiden Kategorien diese Substanzen angehören. Die Fälle einer leichteren Entstehung der einen Modification bei höherer, der anderen bei niedriger Temperatur weisen aber eher auf physikalische Polymerie hin. Zu demselben Schlusse berechtigt das Vorkommen von Paramorphosen, falls deren Auftreten nach beiden Richtungen hin constatirt werden kann. Das Fehlen derartiger Anhaltspunkte ist aber fast allgemein, daher auch in der vorhergehenden Tabelle sämtliche physikalisch-isomeren Körper ohne Unterschied zusammengestellt worden sind. In der Zusammenstellung der organischen Verbindungen dagegen sollen überall, wo Angaben über den Schmelzpunkt gemacht worden sind, dieselben auf physikalische Metamerie dieser Körper hindeuten.

Ein Jahr bevor O. Lehmann die theoretischen Resultate seiner experimentellen Untersuchungen bekannt gemacht hatte, war Zincke³⁶⁾ bereits auf dem Wege der Speculation zu eben solcher Anschauung gelangt, als er im Gegensatze zur Atomisomerie (chemischen Isomerie) eine Molekularisomerie (physikalische Isomerie) unterschied und die Ursache derselben darin erblickte, dass „die chemisch in jeder Beziehung identischen Moleküle nach verschiedenen Gesetzen orientirt, oder zu Molekularaggregaten von verschiedener Grösse vereinigt sind“.

Az.

Isomeromorphie. So bezeichnete Laurent isomere Verbindungen, welche zugleich isomorph sind (s. S. 855).

Isomethionsäure syn. Methylendisulfosäure s. unter Methylen.

Isomorphin s. Bd. III, S. 353.

³⁴⁾ Mineralog. Studien S. 99 (Separatdruck aus der Berg- u. Hüttenm. Ztg. für 1865 u. 1866). Breithaupt meint sogar, dass die Formen des Schwefels sich auf dessen Verbindungen übertragen, indem der Mispickel $\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$ rhombisch, der Plinian monosymmetrisch sei (Letzteres ist nunmehr widerlegt worden), wie der natürliche und der durch Schmelzen entstehende Schwefel es sind. — ³⁵⁾ Carius, Ann. Ch. Pharm. 130, S. 237. Eine gewisse Analogie findet sich in den optisch activen und inactiven Modificationen mancher organischer Körper, welche Eigenschaft sich auch auf deren Derivate überträgt. — ³⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 182, S. 244.

Isomorphie syn. Homöomorphie. Die Eigenschaft, welche manchen chemisch analog sich verhaltenden Körpern (einfachen und zusammengesetzten) zukommt, ähnliche Krystallformen aufzuweisen und die Fähigkeit zu besitzen in wechselnden Mengen, in homogenen Krystallen zusammen zu krystallisiren, hat nach dem Vorgange von Mitscherlich (1819) den Namen Isomorphie erhalten ¹⁾.

Die isomorphen Mischungen, in welchen die Bestandtheile von analogem chemischen Verhalten meistens Atom für Atom einander ersetzen, sind keine Molekularverbindungen nach festen Verhältnissen, sondern solche chemische Verbindungen, in denen ein Radical (mag dasselbe einfach oder zusammengesetzt sein) partiell durch ein anderes ihm chemisch gleichwerthiges substituirt ist. Sind z. B. RS und $R'S$ zwei Verbindungen, in denen R und R' einander isomorph vertreten können, so entstehen in einer Lösung, welche beide Verbindungen enthält, Körper von der Zusammensetzung: $(xR, 1-xR')S$. Sind dagegen in zwei Verbindungen RS und $R'S'$ sowohl R mit R' , wie S mit S' isomorph, so können gemischte Krystalle von der Zusammensetzung: $(xR, 1-xR')(yS, 1-yS')$ sich bilden, wobei x und $1-x$, y und $1-y$ sich nicht, wie es in den sonstigen reinen chemischen Verbindungen (resp. den Molekularverbindungen) der Fall ist, wie einfache Rationalzahlen verhalten, sondern beliebige Zahlen sind, welche sich nur gegenseitig (wie auch aus der obigen Ausdrucksweise ersichtlich ist) zur Einheit ergänzen. Jede der obigen Formeln entspricht demnach nicht einer bestimmten Zusammensetzung, sondern genügt einer Reihe von Verbindungen.

Die partielle Vertretung eines Bestandtheiles durch einen anderen Körper in Verbindungen ist eine längst bekannte Thatsache. Bereits J. B. Romé de l'Isle (1772) erwähnt Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol (also die Vertretung eines Theiles des Eisens durch Kupfer), und schon vor ihm in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts scheint diese Erscheinung bekannt gewesen zu sein ²⁾. Einige Jahre nach Romé de l'Isle ist es Nicolas Leblanc ³⁾, der veranlasst durch seine krystallogenetischen Studien, welche auch noch viele andere Mineralogen, Chemiker und Physiker im Anfange unseres Jahrhunderts beschäftigten, die Bildung gemischter Vitriole und Alaune beobachtet und die Bemerkung macht, dass eine ziemlich beträchtliche Beimengung von Kupfervitriol die ursprüngliche Form des Eisenvitriols nicht beeinflusse, ebenso wie ein Gehalt an Eisen in gewöhnlichen (Kalium-Aluminium-)Alaun ohne Wirkung auf dessen Gestalt bleibe. — Leblanc's Beobachtungen, welche also die ersten waren, die auf den Zusammenhang zwischen analoger chemischer Zusammensetzung und Krystallform hinwiesen, blieben nicht vereinzelt. Eine Schaar von Gelehrten ⁴⁾ verfolgte bei Gelegenheit der Erforschung der Krystallisationsbedingungen im Allgemeinen auch die Erscheinung der gemischten Krystallisation. In den ersten Jahren unseres Jahrhunderts schon wurden die Ansichten des Abbé René Just Haüy herrschend in der Krystallographie. Einer seiner wichtigsten Sätze ist, dass jede chemische Verbindung ihre eigene Krystallform besitzt, dass also zwei chemisch verschiedene Körper nicht in gleicher Form vorkommen können. Den ersten Widerspruch gegen diese Anschauung erhebt J. N. v. Fuchs im Jahre 1815, indem er seine Theorie von den vicariirenden Bestandtheilen ⁵⁾ aufstellt, d. h. von der gegenseitigen Vertretung derselben, wobei sie einander ergänzen, „um mit den übrigen Bestandtheilen in das gehörige Verhältniss zu treten“ ⁶⁾. Im Jahre 1817, also zwei Jahre bevor Mitscherlich die Isomorphie entdeckte, weist Fuchs bereits auf die Aehnlichkeit der Form und der Zwillingverwachsung bei den rhombischen Carbonaten des Calciums, Strontiums und Bleies hin, wie auch auf die nahe Uebereinstimmung der Gestalten der Sulfate der beiden letztgenannten Metalle mit demjenigen des Bariums, dem Schwerspath. Noch klarer scheinen dem französischen Mineralogen F. S. Beudant ⁷⁾ die Beziehungen zwischen Zusammensetzung

1) Ann. ch. phys. 19, p. 351. — 2) Kopp, Entw. d. Chem. München 1873, S. 399. — 3) J. de phys. 31, p. 29; 33, p. 374; De la cristallotechnie 1802, wovon ein Auszug im Bull. soc. philomat. an 9, No. 50, p. 11 (1801); J. de phys. 55, p. 300. — 4) Gay-Lussac, Ann. chim. 87, p. 225; J. des mines No. 204, p. 435; Ann. ch. phys. 7, p. 80; Schweigger, Schweigg. J. 9, S. 79; Bernhardt, Gehlen's J. 5, S. 158; 8, S. 375. Fernere Angaben finden sich in den physik. Wörterbüchern von Fischer, Göttingen 1825, 9 und von Gehler, Leipzig 1830, 5; in Kastner's Arch. 5, S. 314; in Marx' Gesch. d. Krystallkunde. Carlsruhe 1825. — 5) Schweigg. J. 15, S. 377; 18, S. 1; 19, S. 113; 24, S. 123; 33, S. 337; auch in Fuchs „Gesamm. Schriften“, redig. von C. G. Kaiser, München 1856. — 6) „Ges. Schr.“ S. 3. — 7) Ann. min. 2, p. 8; 3, p. 318; Ann. ch. phys. 4, p. 72; 7, p. 399; 8, p. 5; 14, p. 326; vergl. ferner Brochant de Villiers: „De la cristallisation,“ im „Dictionnaire des Sciences naturelles, 11. Strasbourg 1819, p. 185, wovon dem Zusammenkrystallisiren der sog. „mélanges chimiques“ die Rede ist.

und Form gewesen zu sein, indem er von den „*mélanges chimiques ou association non mécanique en proportion indéfinie*“ spricht, welche sich mit den isomorphen Mischungen, wie wir sie jetzt annehmen, vollkommen decken⁸⁾. Er erkannte z. B. dass bei überwiegendem Gehalt an Kupfervitriol und Zinkvitriol im Eisenvitriol (21 Proc. des ersteren mit 75 Proc. des zweiten auf bloss 4 Proc. $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) die Mischung dennoch in der Form des letzteren Salzes krystallisire und stellte auch Mischungen der genannten drei Salze mit den Sulfaten des Magnesiums und Nickels dar.

Trotz aller dieser Vorarbeiten gebührt Mitscherlich allein die Ehre der Entdeckung der Isomorphie, umso mehr, als er zu jener Zeit von den seitens seiner Vorgänger beobachteten Thatsachen keine Kenntniss hatte⁹⁾. In seiner ersten Arbeit¹⁰⁾ wies er nach, dass chemisch verschiedene Körper nicht, wie Haüy es meinte, nothwendig verschiedene Gestalten anzunehmen brauchen, sondern auch solche besitzen können, die einander gleich sind, selbst wenn sie nicht zu denen des regulären Systems („*formes limites*“ Haüy's) gehören. Er zeigte u. a., dass von den Vitriolen, welche ihrem verschiedenen Wassergehalte entsprechend in drei bezüglich ihres Krystallsystems gesonderte Gruppen zerfallen, nicht bloss Eisen- und Kupfer- oder Eisen- und Zinkvitriol, wenn sie zusammen gemischt werden, die Form der reinen Eisenverbindung annehmen können, sondern dass in dieser letzten Gestalt auch Mischungen von Kupfer- und Zinkvitriol ohne eine Spur von Eisen dargestellt werden können. — Mit dieser Beobachtung wurde Haüy's Meinung umgestossen, nach welcher ein in einer Mischung enthaltener Körper den übrigen Bestandtheilen seine Form aufzwingen kann, wenn seine Menge, mag sie auch noch so gering sein, ausreichend ist um die Wirkung seiner gestaltverleihenden Kraft vorherrschen zu lassen. — Eine logische Consequenz der Haüy'schen Annahme ist, dass alle Mischungen, ob sie den wirksamen Bestandtheil in grösserer oder geringerer Menge enthalten, nicht ähnliche, sondern idente Formen zeigen müssen. Und Mitscherlich schloss sich dieser auch von Brochant und Vauquelin und in Deutschland von Bernhardt und Weiss vertretenen Ansicht an, obwohl er kleine Winkeldifferenzen in den verschiedenen Mischungen nicht übersehen konnte, besonders nachdem er die von W. H. Wollaston an den rhomboëdrischen Carbonaten und an den Vitriolen¹¹⁾ gemachten Erfahrungen kennen gelernt hatte. Erst in einer späteren Arbeit¹²⁾ erkennt er eine allgemeinere Gültigkeit dieser Erscheinung zu, die inzwischen auch von Seiten Biot's Bestätigung gefunden hatte¹³⁾. — Auf seine Beobachtungen an den Sulfaten, Phosphaten und Arseniaten sich stützend, stellte Mitscherlich den Satz auf, dass nicht die chemische Natur, sondern die gleiche Anzahl der in den Verbindungen enthaltenen Atome und ihre gegenseitige Lage die Gleichheit der Krystallform bedingen; ein Satz, der, wie er übrigens selbst meinte, einer Umgestaltung bedürfen werde und den er auch, und zwar in der Weise, wie derselbe auch jetzt gültig ist, zu modificiren in der Lage war. — Merkwürdig bleibt es aber dennoch, dass in diesem Satze von der gleichen Anzahl und der Unabhängigkeit der gleichen Form von der chemischen Natur der Atome die Rede ist, wenn wir bedenken, dass Mitscherlich selbst derjenige war, welcher die Vertretung von K durch NH_4 weiter verfolgte und bestätigte und die kleinen Winkeldifferenzen bei den isomorphen Körpern als eine Aeusserung der verschiedenen chemischen Natur der in denselben enthaltenen abweichenden Bestandtheile ansah. — Er erkannte ferner, dass manche Elemente, welche er mit dem Namen isomorpher belegte, überall, in allen ihren Verbindungen als solche fungiren, und dass eine Ausnahme nur in den Fällen stattfindet, wo zwei isomorph sein sollende Körper zugleich auch der Dimorphie unterworfen sind. Diese Erscheinung, welche Mitscherlich zuerst an den beiden Formen des Natriumtriphosphat (Biphosphat Mitscherlich's) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ auffiel¹⁴⁾, ist es auch, welcher er Rechnung tragen

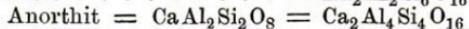
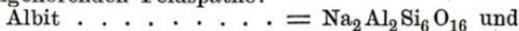
8) Wie Beudant diese Erscheinungen auffasste, ersieht man aus seinen frühesten Schriften. Dass er sich aber nicht klarer aussprechen durfte, beweisen seine eigenen Worte (Ann. ch. phys. 14, p. 331): „Des considérations particulières, étrangères à la science m'avaient désiré à ne pas les (les résultats semblables à ceux obtenus par M. Mitscherlich) publier de sitôt“. — 9) Vgl. darüber G. Rose, Zeitschr. Dt. geolog. Ges. 16, S. 21; 20, S. 621. — 10) Abh. Berl. Acad. 1818/19 (9. Dec. 1819); Ann. ch. phys. 14, p. 172. — 11) Phil. Trans. 1812, p. 159; Ann. of Philos. 11, p. 283. — 12) Ann. ch. phys. 19, p. 377. — 13) Ann. ch. phys. 14, p. 192. Auch macht Beudant (Ann. ch. phys. 14, p. 326) Mitscherlich auf das Irrthümliche der Haüy'schen Annahme aufmerksam. — 14) Ann. ch. phys. 19, p. 350 bis 419. Die Dimorphie der Verbindungen $\text{RSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ hatte Mitscherlich zuerst übersehen, indem er Berzelius' Analysen folgend

will, wenn er im erwähnten Satze als Bedingung für die Gleichheit der Gestalt die gleiche gegenseitige Lage der Atome betont. — Die Isomorphie der einzelnen Elemente in ihren verschiedensten Verbindungen verfolgte Mitscherlich an den Monoxyden, deren Sulfate er studirt hatte, und auch von der Uebereinstimmung der Form der Alaune ausgehend, in welchen den Sesquioxyden des Eisens und Aluminiums eine entsprechende Rolle zufällt. So erkannte er die Aehnlichkeit der Form der Mineralien, welche der Spinellgruppe angehören, und auch diejenige der Sesquioxyde Fe_2O_3 (Eisenglanz) und Al_2O_3 (Korund) selbst. Weitere Beweise für die Substitution der zweiwerthigen Metalle lieferten die von H. Rose und v. Bonsdorff¹⁵⁾ an Pyroxenen und Amphibolen gemachten Untersuchungen, während die Vertretung von Eisenoxyd durch Thonerde und umgekehrt, welche bereits aus den im vorigen Jahrhundert ausgeführten Analysen der Granaten bekannt war, eine neue Bestätigung durch die Arbeiten des Grafen Trolle-Wachtmeister fand¹⁶⁾. Zu diesen Körpern kamen nun noch die Sesquioxyde des Mangans und Chroms, welche durch Mitscherlich an Stelle der Thonerde in die Alaune eingeführt werden konnten¹⁷⁾.

Die Substitution eines Elementes durch ein äquivalentes zusammengesetztes Radical, wie es beim Kalium und Ammonium der Fall ist, war bereits von Leblanc an den Alaunen beobachtet worden und hatte von allen späteren Forschern eine Bestätigung erfahren, so dass Mitscherlich die beiden Radicale K und NH_4 für isomorph erklären konnte, als er ihr analoges Verhalten in den Doppelsulfaten, den Phosphaten und Arseniaten und den neuen Alaunen wieder fand. Später stellte es sich heraus, dass zu den einander isomorph vertretenden Cl, Br, J, Fl noch das zusammengesetzte, ebenfalls einwerthige Radical CN(Cy) gehört. Dann erwiesen sich die organischen Ammonium-, Phosphonium- etc. Basen in ihren Salzen als isomorph mit den Ammonium-, also auch mit den Kaliumsalzen, sowie den entsprechenden Verbindungen anderer einwerthigen Metalle.

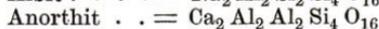
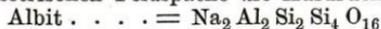
Eine Anzahl von Fällen, welche uns Mineralien liefern, führten einige Gelehrten zu der Annahme, dass auch eine solche isomorphe Vertretung möglich ist, welche nicht auf einer gleichen Werthigkeit der sich substituierenden Atome resp. zusammengesetzten Atomgruppen beruht, die vielmehr Atom für Atom ohne Rücksicht auf deren Werthigkeit stattfindet. So muss z. B. die unzweifelhafte Isomorphie zwischen den Bisilicaten der zweiwerthigen Metalle $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3$ oder $\overset{\text{II}}{\text{R}_2}\text{Si}_2\text{O}_6$ (welche auch für sich angetroffen werden) und den Halbsilicaten der vierwerthigen Elemente (die mit den ersteren in Mischungen constatirt worden sind = $m\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}_3 + n\overset{\text{IV}}{\text{R}}(\overset{\text{IV}}{\text{R}_2})\text{SiO}_6$), wie sie in den Pyroxenen und Amphibolen besteht, unbedingt anerkannt werden, und man hat sie auf die Weise deuten wollen, dass ein $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ und ein $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$ der ersteren durch je ein $\overset{\text{IV}}{\text{R}}$ der zweiten Verbindung ersetzt werden können, wonach also $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{IV}}{\text{Si}}\text{SiO}_6$ mit $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{IV}}{\text{R}}\overset{\text{IV}}{\text{R}}\overset{\text{IV}}{\text{Si}}\text{SiO}_6$ isomorph sein würde.

Gerade in gleicher Weise würden die zwei reinen, dem asymmetrischen Krystallsystem angehörenden Feldspäthe:



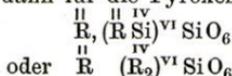
dieselbe Annahme zulassen. Sie sind, wie Tschermak¹⁸⁾ nachwies, durch alle möglichen Uebergänge (die sogenannten Kalknatronfeldspäthe, die nicht gut anders als wie isomorphe Mischungen angesehen werden können) mit einander verbunden und also als isomorph zu betrachten.

Dem Principe der Vertretung Atom für Atom zufolge würden die beiden Grenzglieder der asymmetrischen Feldspäthe die Ausdrücke:

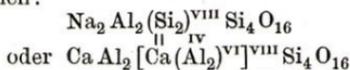


den rhombischen Gliedern dieser Reihe ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$) allein diese Zusammensetzung zuschrieb, während er bei den monosymmetrischen ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Co}$ und den Mischungen dieser mit den drei ersten und Cu) einen geringeren Wassergehalt d. h. $6\text{H}_2\text{O}$ annahm und darauf auch die Differenz der Form gründete. Später berichtet er über die Dimorphie der Sulfate und Selenate (Pogg. Ann. *11*, S. 323, auch *10*, S. 338). Haidinger erwähnt sie als eine von Mitscherlich herrührende Beobachtung schon vor ihm selbst (Pogg. Ann. *6*, S. 191, auch *11*, S. 173 u. 366). — ¹⁵⁾ Schweigg. J. *35*, S. 87, 151. — ¹⁶⁾ Pogg. Ann. *2*, S. 29. — ¹⁷⁾ Ann. ch. phys. *19*, p. 382. Vor Mitscherlich waren bekannt: $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, zu welchen er noch hinzufügte: $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. — ¹⁸⁾ Wien. Acad. Ber. *50*, 1864.

erhalten und der Anorthit also ein Albit sein, in welchem Na_2 durch Ca_2 und Si_2 durch Al_2 ersetzt ist. Allein diese Thatsachen, auf Grund derer wir die Isomorphie von so abweichend zusammengesetzten Verbindungen anzunehmen gezwungen sind, finden eine ebenso berechtigte Erklärung in einer Vertretung nach gleicher Werthigkeit. Wir würden dann für die Pyroxene haben:



und bei den Feldspäthen:



und nicht nöthig haben nach einer neuen Erklärungsweise zu greifen, um die durch die Mischungen und Uebergänge thatsächlich erwiesenen Fälle isomorpher Vertretung zu deuten¹⁹⁾. Diese letztere Auffassung darf wohl eine um so grössere Berechtigung beanspruchen, als die sorgfältigsten Analysen (der Feldspäthe sowohl wie der Zeolithe) sämmtlich Zahlen liefern, welche eher für sie, als für die Annahme einer Substitution Atom für Atom sprechen. Dass es auch andere Fälle giebt, in denen eine Substitution ungleichwerthiger Elemente in der letzteren Weise angenommen werden kann, hat C. de Marignac bei den Doppelverbindungen der Fluoride und Oxyfluoride der Elemente der Titan-, Niob- und Wolframgruppen gezeigt. Nach seinen Untersuchungen sind nämlich isomorph: $\text{CuTiFl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuNbOFl}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuWO}_2\text{Fl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, also auch die Atomgruppen TiFl_2 , NbOFl und WO_2 , welche aber alle als zweiwerthig aufzufassen wären und also auch für die obige Annahme des sogenannten „Gruppenisomorphismus“ sprechen könnten. Die Substitution von K durch NH_4 , von Cl durch CN, von $(\text{R}\overset{\text{IV}}{\text{Si}})$ durch $(\text{R}_2)^{\text{VI}}$, von Si_2 durch $[\text{R}(\text{R}_2)^{\text{VI}}]$ u. s. w. würde uns allerdings zur Annahme einer Art polymerer Isomorphie führen, jedoch nicht in dem Sinne, wie Th. Scheerer diese Bezeichnung einführt²⁰⁾.

Dem polymeren Isomorphismus Scheerer's ist kein theoretischer Werth beizulegen, da derselbe auf irrthümlichen Annahmen basirt. Es waren meistens Zersetzungsproducte, welche Pseudomorphosen nach dem ursprünglichen Minerale bildeten, die Scheerer als mit gleichen Gestalten wie das ursprüngliche Mineral versehen, also auch als mit ihm chemisch isomorph ansah, z. B. Serpentin nach Olivin, verschiedenartige Zersetzungsproducte des Cordierit nach diesem Minerale selbst u. s. w. Bei diesen Voraussetzungen gelangte Scheerer nun auch zur Annahme isomorpher Vertretung von MgO oder K_2O durch $3\text{H}_2\text{O}$, von 2SiO_2 durch $3\text{Al}_2\text{O}_3$ und dergleichen mehr. Der polymere Isomorphismus in diesem Sinne findet auch schon längst von keiner Seite mehr Anhang²¹⁾. Zu ähnlichen Betrachtungen, welche die Isomorphie in gezwungener Weise zur Anwendung bringen und daher auch ihrer ganzen theoretischen Bedeutung berauben, gehören wohl auch diejenigen von A. E. Nordenskjöld²²⁾, der als isomorph Salze mit verschiedenem Wassergehalt, wasserfreie und wasserhaltige, einfache und Doppelsalze, solche in denen die Säureradiale eine verschiedene Anzahl Sauerstoffatome enthalten u. s. w. ansieht.

Die wichtigste Eigenschaft der isomorphen Körper ist die geometrische Aehnlichkeit ihrer Krystallgestalten und die nahe Uebereinstimmung in der gegenseitigen Neigung deren entsprechenden Flächen. Nachdem W. H. Wollaston den unzweifelhaften Beweis geliefert hatte, dass die einander entsprechenden Flächenwinkel bei den isomorphen Körpern nicht gleiche, sondern bloss nahe übereinstimmende Werthe besitzen — die Bezeichnung Isomorphie beruht auf der ursprünglichen Annahme der Gleichheit der entsprechenden Winkel — ist diese

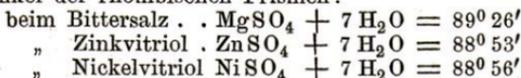
¹⁹⁾ Vgl. auch A. Streng, *Jahrb. f. Mineral.* 1865, S. 426; 1871, S. 597; ferner A. Streng: „Ueber den Chabasit“ 16. Ber. d. Oberhess. Ges. 1877, S. 74; Th. W. Freisenius, „Ueber den Phillipsit“, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, S. 42.

²⁰⁾ *Pogg. Ann.* 68, S. 319, dann eingehender in einer Reihe von Aufsätzen sowohl in *Pogg. Ann.* 69, 70, 71, 84, 85, 87, 95 u. s. w., wie auch in *Erdm. J. f. pr. Chem.* Die Hauptresultate finden sich zusammengefasst im Aufsätze „Isomorphismus, polymerer“ des *Handwb. d. Chem.* von Liebig, *Poggendorff* und *Wöhler* 4, S. 170 bis 197.

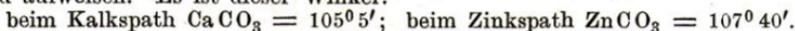
²¹⁾ Vgl. Kopp, *Dt. chem. Ges.* 12, S. 909, wo es heisst: „Bezüglich der Lehre vom sog. polymeren Isomorphismus . . . ist allerdings die Wissenschaft nachher zur Tagesordnung übergegangen“.

²²⁾ *Bidrag till läran om den kristallografiska isomorfien och dimorfien.* — *Stockholm Vet. Akad. Handl.* 2, 1. Mars 1858.

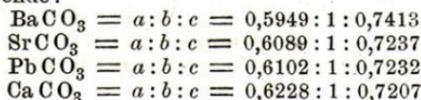
Thatsache auch bei allen anderen isomorphen Körpern bestätigt worden. Die kleinen Winkeldifferenzen von einer Substanz zur anderen erstrecken sich jedoch selbstverständlich nicht auf die regulär krystallisirenden Körper, deren Formen stets dieselben Winkelwerthe (unabhängig von der Zusammensetzung) besitzen, welche auch von der Temperatur nicht beeinflusst und modificirt werden können. — Diese Differenzen sind auch nicht in allen Fällen gleich gross; sie können vielmehr für verschiedene Gruppen von isomorphen Substanzen innerhalb einiger Minuten aber auch bis zu mehreren Graden schwanken. — So sind z. B. die entsprechenden Winkel der rhombischen Prismen:



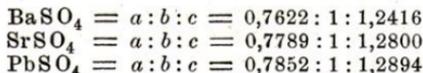
während die Rhomboëderwinkel der Carbonate einen bedeutend grösseren Unterschied aufweisen. Es ist dieser Winkel:



Danach wäre also die Isomorphie eine Eigenschaft, welche sich bei verschiedenen Substanzen verschiedenes äussert. Man könnte daher, wie auch schon von vielen Seiten darauf hingewiesen worden ist, den Grad der Aehnlichkeit zweier Körper als grösseren oder geringeren Grad der Isomorphie bezeichnen. Es ist z. B. bekannt, dass in allen denjenigen Fällen, wo Ca, Sr, Ba und Pb in ihren analogen Verbindungen als isomorph fungiren, es stets die Verbindungen des Sr, Pb und Ca sind, welche einander näher stehen, die in ihren Krystallformen, bezüglich deren Habitus sowohl, wie deren Winkelwerthe eine grössere Uebereinstimmung, eine vollkommener Isomorphie zeigen. Z. B. sind die Dimensionen bei den wasserfreien Carbonaten folgende:



und bei den Sulfaten:



Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, scheinen alle isomorphen Körper, also solche, welche analoge chemische Constitution und Verhalten mit ähnlichen Formen verbinden, auch noch durch andere Analogien, z. B. in ihren physikalischen Eigenschaften, sich auszuzeichnen. Ihre Krystalle besitzen fast stets eine gleiche Spaltbarkeit (also ist bei ihnen die Richtung des Minimums der Cohäsion die gleiche), und sofern diese Aehnlichkeit vorhanden ist, auch sehr nahe übereinstimmendes Wärmeleitungsvermögen, wie Jannetta²³⁾ gezeigt hat. Es haben nämlich bei gleichspaltenden isomorphen Körpern die Wärmeleitungsaxen (Richtungen des Maximums und Minimums der Fortpflanzung der Wärme) nicht nur eine entsprechende Lage, sondern auch ein ähnliches gegenseitiges Längenverhältniss. Die Lage sowohl wie die relativen Grössen der Wärmeleitungsaxen sind dagegen stets verschieden, wenn die sonst als isomorph zu betrachtenden Körper eine verschiedene Spaltbarkeit aufweisen. — Was die Ausdehnung durch die Wärme betrifft, welche bei den Krystallen sich in der Aenderung ihrer Winkelwerthe äussert und eine gleichwerthige bloss in geometrisch gleichwerthigen Richtungen ist, liegen vorläufig zu wenig auf isomorphe Körper sich beziehenden Beobachtungen vor, als dass sie auf eine Gesetzmässigkeit schliessen lassen könnten. — Unabhängiger als gegenüber der Fortpflanzung der Wärme scheinen sich die isomorphen Körper in Bezug auf ihre optischen Eigenschaften zu verhalten, denn selbst in denjenigen Fällen, in welchen diese letzteren auch bei einer gewissen Temperatur vollkommen entsprechende sind, werden sie durch gleiche Temperaturveränderungen nicht immer in gleicher Weise modificirt²⁴⁾. De Sénarmont²⁵⁾, besonders aber H. Topsøe und C. Christiansen²⁶⁾ haben auf Grund zahlreicher Beobachtungen festgestellt, dass chemisch und geometrisch einander sehr nahe stehende Körper in optischer Hinsicht sich abweichend verhalten können. So kann bei ihnen z. B. der Charakter der Doppelbrechung ein verschiedener sein, indem mit bestimmten, in geometrischer Beziehung analogen Richtungen beider Körper nicht nothwendig derselbe relative Werth der optischen

²³⁾ Compt. rend. 75, p. 1501. — ²⁴⁾ A. Arzruni, Groth's Zeitschr. f. Krystallogr. 1, S. 165. — ²⁵⁾ Ann. ch. phys. [3] 33, p. 391. — ²⁶⁾ K. danske Vidensk. Selsk. Skr. 5 Raekke, 9, p. 622.

Elasticität zusammenfällt, während bei isomorphen zweiachsigem Krystallen ausser dieser Verschiedenheit auch noch eine solche in der Lage der Ebene der optischen Axen hinzukommen kann.

Wie bereits bemerkt, haben die isomorphen Körper die Fähigkeit, miteinander krystallisirbare Mischungen zu bilden, in welchen die Mengen der Bestandtheile in einem irrationalen Verhältniss zu einander stehen. Diese Eigenschaft bietet zugleich auch das beste, ja einzige Kriterium für die Isomorphie. Zwei isomorphe Körper können stets in Mischungen nach wechselnden Verhältnissen erhalten werden, vorausgesetzt, dass ihnen eine nicht allzu verschiedene Löslichkeit zukommt. Letzteres ist übrigens selten der Fall, indem sich die isomorphen Körper meistens durch analoge physikalische wie chemische Eigenschaften auszeichnen und daher auch der Unterschied ihrer Löslichkeit nicht so beträchtlich ist, um zwei in Lösung befindlichen isomorphen Substanzen an einer gemischten Krystallisation zu hindern und sie zu zwingen gesondert, neben einander auszukrystallisiren. Es macht sich allerdings die Verschiedenheit der Löslichkeit, wie gering sie auch sein möge, daran kenntlich, dass die ersten Krystallansätze stets reicher an weniger löslichen Bestandtheile sind, während die späteren immer mehr des zweiten, durch grössere Löslichkeit sich auszeichnenden Körpers, enthalten. Eine vollständige Trennung zweier isomorphen Körper durch sogenannte fractionirte Krystallisation ist daher selten durchführbar.

Der Gehalt an den isomorphen Bestandtheilen in den Mischkrystallen ist übrigens, abgesehen von den Löslichkeitsverhältnissen, auch noch von den relativen Mengen abhängig, in welchen sie in der Lösung enthalten sind.

Bemerkenswerth ist noch, dass manche isomorphe Körper selbst unter den wechselndsten gegenseitigen Quantitätsverhältnissen, in welchen sie in Lösungen enthalten sein mögen, dennoch nicht in unbeschränkten Mengen mit einander krystallisiren zu können scheinen, sondern an eine gewisse Grenze ihrer relativen Mengen angelangt, nunmehr bloss mit einem und demselben Maximalgehalt des einen Bestandtheiles krystallisiren, während der Ueberschuss desselben in reinen, ungemischten Krystallen abgeschieden wird. Ein solches Verhalten sollen nach G. Wyrouboff²⁷⁾ die Mischungen der wasserfreien Chromate des Kaliums und Natriums zeigen, indem es unter keinen Umständen gelingt, Mischkrystalle zu erhalten, welche mehr als 25 Proc. Na_2CrO_4 enthalten. Nach demselben Forscher sollen die isomorphen Mischungen auch nicht immer continuirliche Reihen bilden, es sollen vielmehr, je nach den Umständen, bestimmte Glieder solcher Reihen entstehen, welche durch keine Uebergänge bezüglich des Gehaltes ihrer Bestandtheile mit einander verbunden sind. Allein diese Mischungen nach scheinbar bestimmten Gewichtsverhältnissen liefern für die Mengen der in ihnen isomorph sich vertretenden Bestandtheile Zahlen, welche kaum die Deutung gestatten, dass es constante Molekularverbindungen sind, welche dann durch Verhältnisse wie 10:3, oder 28:8, oder 25:7 u. s. w. ausgedrückt werden müssten. Aehnliche feste Beziehungen der Mengen der sich mischenden isomorphen Körper glaubte auch C. Rammelsberg²⁸⁾ bei den Vitriolen annehmen zu müssen.

Sehr deutlich stellen sich die Mischungsgrenzen bei den sogenannten isodimorphen Körpern heraus, d. h. bei solchen isomorphen Substanzen, welche unter gewissen Entstehungsbedingungen (besonders unter dem Einflusse verschiedener Temperaturen) verschiedene, auf einander nicht zurückführbare, sogar verschiedenen Symmetriestufen angehörende Formen anzunehmen fähig sind (vergl. „Isomerie, physikalische“). Solche Körper, die je zwei Formen *A* und *B* besitzen, zeichnen sich manchmal dadurch aus, dass während *A* für den ersteren die gewöhnlichere, innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles stabilere Form ist, sie für den zweiten Körper die ungewöhnlichere unter anderen Umständen sich bildende ist, und umgekehrt tritt beim zweiten Körper vorwiegend die Form *B* auf, welche beim ersten in selteneren Fällen entsteht. Werden nun die gewöhnlicheren Formen beider Körper, d. h. *A* des ersten und *B* des zweiten zusammen aufgelöst, so krystallisiren die Mischungen bald in der einen, bald in der anderen Form, je nachdem der eine oder andere Bestandtheil die vorherrschende morphogenetische Wirkung ausübt, welche von dem qualitativen Uebergewicht unabhängig ist. — Derartige Fälle, welche ehemals für vereinzelt angesehen wurden, sind in neuester Zeit, besonders seitdem die krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen eingehender verfolgt wird, mehrfach beobachtet worden. Wenn daher zwei chemisch analog zusammengesetzte, *a priori* als isomorph anzunehmende Körper in aufeinander nicht zurückführbaren Formen auftreten, so deutet diese Thatsache schon mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf Iso-

²⁷⁾ Bull. soc. minéralog. de France, 2, p. 91. — ²⁸⁾ Pogg. Ann. 91, S. 321.

dimorphie hin. Eine unzweifelhafte Bestätigung findet jedoch diese Annahme erst dann, wenn solche Körper in Mischkrystallen dargestellt werden, denn von einem Zusammenkrystallisiren von Körpern, die nicht einen und denselben Grad der Symmetrie besitzen, kann nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht die Rede sein. Da keine Uebergänge zwischen den verschiedenen Krystallsystemen möglich sind, und isodimorphe Körper je nach den Umständen bald die eine, bald die andere Form annehmen können, so werden auch deren Mischungen, denen dieselbe Eigenschaft zukommt, keine continüirliche Reihe zu liefern im Stande sein. Und in der That hat sich bei eingehender Untersuchung solcher Mischungen gezeigt, dass jede der beiden Formen bloss bis zu einer, von den quantitativen Verhältnissen der Bestandtheile abhängigen Grenze auftritt, dass aber dann ein Punkt erreicht wird, mit welchem zugleich auch die Zunahme des Gehaltes am einen der Bestandtheile aufhört — es entstehen keine Mischungen der einen Form mehr, um dann nach einem Sprunge im relativen Gehalte der Bestandtheile plötzlich die andere Form anzunehmen. So hat Haldor Topsøe²⁹⁾ gezeigt, dass das tetragonale $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und das rhombische $\text{BeSeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ Mischkrystalle erzeugen können, welche tetragonal sind, wenn auf 1 At. Se 7,33 und mehr Atome S kommen, dagegen rhombische Gestalten annehmen, sobald auf 1 At. Se 4 At. und weniger S in der Mischung enthalten sind. Zwischen diesen beiden Grenzen: 4 — 7,33 S auf 1 Se, entstehen keine krystallisirte Mischungen der Salze.

Die geometrischen wie die physikalischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen sind Gesetzen unterworfen, welche zu erkennen und zu verallgemeinern es bisher noch nicht gelungen ist. Nach den vorhandenen Thatsachen scheinen sie vielmehr keinem einfachen allgemeinen Gesetze zu gehorchen, sondern je nach der chemischen Natur der Körper, welche in die Mischungen eingehen, einfachere oder complicirtere Beziehungen zu den componirenden reinen Bestandtheilen aufzuweisen. In geometrischer Beziehung stehen manchmal die Mischungen zwischen ihren Componenten, in anderen Fällen ausserhalb derselben. Für die erste Kategorie liefern die rhomboëdrischen Carbonate ein überzeugendes Beispiel, indem ihre geometrischen Dimensionen, durch die Axenverhältnisse ausgedrückt, folgende sind:

Kalkspath CaCO_3	$a : c = 1 : 0,8543$
Dolomit (Ca, Mg) CO_3	$a : c = 1 : 0,8322$
Magnetit MgCO_3	$a : c = 1 : 0,8095$
Mesitinspath (Mg, Fe) CO_3	$a : c = 1 : 0,8129$
Eisenspath FeCO_3	$a : c = 1 : 0,8171$
Eisenzinkspath (Zn, Fe) CO_3	$a : c = 1 : 0,8170$
Zinkspath ZnCO_3	$a : c = 1 : 0,8062$ u. s. w.

Andererseits haben aber eine Reihe von Beobachtungen, vor allem diejenigen von P. Groth³⁰⁾ an den Perchloraten und Permanganaten gezeigt, dass die für die Carbonate gültige Regelmässigkeit nicht überall zutrifft. Die Axenverhältnisse des reinen Perchlorats und Permanganats des Kaliums sowie der Mischkrystalle beider Salze stellen sich in folgender Weise heraus:

KClO_4	$a : b : c = 0,7819 : 1 : 0,6396$
$\text{K}(\text{Cl}, \text{Mn})\text{O}_4$ mit 0,31 Proc. }	$a : b : c = 0,7712 : 1 : 0,6299$
KMnO_4 ; im Mittel }	
$\text{K}(\frac{11}{12}\text{Cl}, \frac{1}{12}\text{M})\text{O}_4$	$a : b : c = 0,7797 : 1 : 0,6408$
$\text{K}(\frac{11}{13}\text{Cl}, \frac{2}{13}\text{M})\text{O}_4$	$a : b : c = 0,7839 : 1 : 0,6398$
KMnO_4	$a : b : c = 0,7974 : 1 : 0,6492$

Demnach besässe bloss die letzte Mischung ein Axenverhältniss, welches zwischen denjenigen der reinen Verbindung eingereiht werden müsste.

Auch bezüglich des Habitus der Mischkrystalle und der an ihnen auftretenden Flächen sind die Fälle verschieden, je nach der Natur der zusammenkrystallisirenden Substanzen. Manchmal nähern sich die Formen der Mischungen denjenigen des einen oder des anderen der reinen Körper, je nach den relativen Mengen, welche die Mischung zusammensetzen. In der Regel zeichnen sich auch die Krystalle der Mischungen durch einfachere Combinationen aus, als diejenige, welche an den Componenten auftreten.

²⁹⁾ Wien. Acad. Ber. (2. Abthl.) 66. — Die beiden Formen, die tetragonale und die rhombische, sind trotz der verschiedenen Symmetrieverhältnisse einander so ähnlich, dass bei ihnen die von Scacchi eingeführte Bezeichnung Polysymmetrie (vgl. „Isomerie, physikalische“) Anwendung finden könnte. — ³⁰⁾ Pogg. Ann. 133, S. 193; vgl. ferner A. Arzruni, Ueber ähnliche Verhältnisse beim natürlichen SrSO_4 und dessen Ca-haltigen Varietäten: Zeitschr. Dt. geolog. Ges. 24, S. 484.

Die optischen Verhältnisse isomorpher Mischungen, zuerst von H. de Sénarmont³¹⁾ studirt, sind in jüngster Zeit von H. Dufet³²⁾ und G. Wyruboff³³⁾ eingehender untersucht worden. Dass Mischkrystalle, welche erzeugt werden aus zwei isomorphen Körpern mit nicht übereinstimmendem optischen Verhalten, Eigenschaften zeigen würden, welche von denjenigen der beiden Componenten abweichen, war vorauszusehen. De Sénarmont wies es nun auch experimentell an den sogenannten Seignette-Salzen, den Kalium-Natrium- und Ammonium-Natrium-Tartraten nach. Die beiden rhombisch krystallisirenden Salze besitzen folgende optische Eigenschaften:

	Optische Axenebene	Erste Mittellinie	Zweite Mittellinie
$\text{K Na H}_4\text{C}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. . . (010)	Axe <i>a</i>	Axe <i>c</i>
$\text{NH}_4\text{NaH}_4\text{C}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. . . (100)	Axe <i>c</i>	Axe <i>b</i>

Demnach haben die erste Mittellinie des ersten und die zweite des zweiten Salzes bei gleicher geometrischer Orientation der Krystalle parallele Stellungen. Wird nun zum K-Salze etwas NH_4 -Salz zugesetzt, so äussert sich auch gleich die Aenderung der chemischen Zusammensetzung durch eine solche in der Grösse des optischen Axenwinkels des ersteren: der stumpfe Axenwinkel des K-Seignettesalzes wird um so kleiner, je grösser der Gehalt an Ammoniumsulfat wird. Dabei schreiten die Axen für rothes Licht rascher nach der Mitte zu, als die für violettes, bis bei einer bestimmten Mischung die Krystalle für ein gewisses Roth einaxig sind, während die violetten noch einen Winkel bilden. Bei weiterem Zusatz von NH_4 -Seignettesalz treten auch diese zusammen, während inzwischen die rothen auseinander gehen, aber nicht mehr in der ursprünglichen Ebene, sondern in der Ebene (100). Bei gewissen Mischungen, bei denen die violetten Axen sich noch nicht vereinigt haben, die rothen aber schon in der zur ursprünglichen normalen Ebene auseinander gegangen sind, tritt die Erscheinung der gekreuzten Axenebenen ein. Nachdem nun auch durch weiteren Zusatz des Ammoniumsulfates Mischungen erzeugt worden sind, welche für violettes Licht einaxig erscheinen, gehen bei noch höherem NH_4 -Gehalt auch die Axen für diese Farbe in der Ebene (100) auseinander, wodurch endlich optische Verhältnisse eintreten, welche denen des reinen NH_4 -Salzes immer ähnlicher werden. G. Wyruboff beobachtete eine analoge Erscheinung bei den Mischungen von K_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bei denen die Verhältnisse insofern complicirter werden, als die Kreuzung der optischen Axenebenen zweimal geschieht, damit die optische Axenebene aus der Lage, welche sie beim Kaliumsulfat einnimmt, in diejenige übergehen kann, welche das NH_4 -Sulfat charakterisirt. Wyruboff zeigte ferner, dass sich der Axenwinkel bei isomorphen Mischungen mit dem Gehalt der Bestandtheile nicht proportional, sondern in verschiedenen Fällen verschieden ändert. Mischungen von K_2SO_4 und K_2CrO_4 z. B., je reicher sie am zweiten Salze sind um so langsamer wird die Abnahme des scheinbaren Axenwinkels, bezogen auf seine Grösse in der reinen Kaliumverbindung, stattfinden, so dass auf je 1 Proc. zugesetzten Chromats der ursprüngliche Axenwinkel um 5^0 , dann successive um 2^0 , $1^0 30'$, $0^0 40'$, $0^0 30'$ etc. abnimmt. — Wird zum K_2SO_4 (NH_4) $_2\text{SO}_4$ zugesetzt, so ist dessen Wirkung derjenigen des K_2CrO_4 gerade entgegengesetzt, indem die Aenderung des scheinbaren Axenwinkels mit Zunahme am Ammoniumsulfat eine fortlaufend stärkere wird. — Demnach verhält sich $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dem K_2SO_4 gegenüber wie dieses zum K_2CrO_4 . Topsöe's Versuche an den rhombischen Mischungen des Sulfats und Selenats des Berylliums verzeichnen ebenfalls constante und ebenso wenig proportionale Abnahme des optischen Axenwinkels mit der Abnahme des Sulfats. Die geringere Wirkung desselben im Verhältniss zu seinen Mengen ist übrigens schon aus dem Umstande ersichtlich, dass 7,33 Atome S auf 1 Atom Se nöthig sind, damit das Sulfat seine stabile (tetragonale) Form auch in der Mischung behaupten kann.

Wie der Axenwinkel, so müssen sich auch die Brechungsexponenten bei wechselnden Mengen der Bestandtheile in den Mischungen ändern. Die einzige Untersuchung, die sich auf diese Aenderung bezieht, diejenige von H. Dufet (l. c.) ausgeführte, betrifft zwei Salze, die Vitriole des Magnesiums und Nickels, bei welchen die optische Orientation (d. h. Lage der optischen Axenebene, Stellung der ersten Mittellinie, Charakter der Doppelbrechung) eine vollkommen entsprechende ist. Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen beziehen sich auf den mittleren Brechungsexponenten β für die Natriumlinie *D* und zeigen die regelmässige Veränderung mit Zunahme des einen, des Nickelsalzes am besten aus dem Vergleiche

³¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 33, p. 391. — ³²⁾ Compt. rend. Acad. 86, p. 880; Bull. soc. minéralog. de France 1, p. 58; 2, p. 140. — ³³⁾ Bull. soc. minéralog. de France 2, p. 91, 170.

der beobachteten und berechneten Werthe. — Es ergibt sich, dass die Aenderung des Brechungsexponenten eine proportionale ist, also graphisch durch eine Gerade dargestellt werden kann.

Salze	Gehalt an $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in der Mischung, in Proc. ausgedrückt	β_D	
		gemessen	berechnet
$\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	100	1,4554	—
Mischung 1 . .	71,65	1,4645	1,4641
" 2 . .	59,30	1,4675	1,4681
" 3 . .	46,10	1,4720	1,4725
" 4 . .	28,05	1,4790	1,4788
" 5 . .	20,90	1,4830	1,4815
$\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	0	1,4893	—

Der Brechungsexponent der Mischung (N) ergibt sich aus denjenigen der reinen Verbindungen (n, n') und der Anzahl Moleküle (oder Aequivalente) beider Körper (p, p'), welche an der Mischung sich betheiligen:

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}$$

Manchen Krystallen kommt die Eigenschaft zu, in einer fremden Lösung fortzuwachsen zu können, eine Erscheinung, welche von einigen Krystallographen als ein zweites Kriterium für die Isomorphie beider Körper angesehen worden ist. Dass in der That ein Körper in einer Lösung eines ihm isomorphen fortzuwachsen kann, ist eine nicht zu leugnende und längst bekannte (zuerst wohl an den verschiedenen Alaunen beobachtete) Thatsache — ob aber der Rückschluss berechtigt ist und wir bezüglich zweier beliebigen Substanzen sagen dürfen: „die eine wächst in einer Auflösung der anderen fort, folglich sind sie isomorph“ — ist sehr fraglich. Wir kennen eine ganze Anzahl von Fällen, in denen zwei Körper, welche chemisch absolut Nichts mit einander gemein haben, in bestimmter und zwar stets in derselben Weise orientirt zusammen verwachsen [(Zr, Si) O₂ — Zircon und Yt₃P₂O₈ — Xenotim; Fe₂O₃ — Eisenglanz mit TiO₂ — Rutil, oder mit Fe₃O₄ — Magnetit, oder mit FeS₂ — Eisenkies; Al₂SiO₅ — Cyanit mit H₂(Fe, Mg)₃Al₁₂Si₆O₃₄ — Staurolith u. s. w.]³⁴⁾, und dennoch halten wir sie nicht für isomorph. Warum sollen denn solche Körper wie CaCO₃ — Kalkspath und NaNO₃ — Natronsalpeter, welche zufällig, oder vielleicht gerade weil sie sehr nahe übereinstimmende Krystallformen haben und ein Kalkspathkrystall in einer Auflösung von Natronsalpeter von diesem überwachsen werden kann, als isomorph aufgefasst werden? Die Frage, ob derartige Körper (und das angeführte Beispiel ist das einzige genauer bekannte) für isomorph gelten können, würde lediglich dann als entschieden zu betrachten sein, wenn nachgewiesen werden könnte, dass sie auch mit einander, in Mischkrystallen, zu krystallisiren fähig sind. Da dies jedoch bei Kalkspath und Natronsalpeter ihrer verschiedenen Löslichkeit wegen nicht möglich ist, so würde man sich nach anderen für das Experimentiren günstigeren Substanzen, welchen ein analoges Verhalten zukommt, umzusehen haben³⁵⁾. Gleiche oder nahezu gleiche Formen können bei den heterogensten Körpern vorkommen, allerdings in jedem anderen Krystallsysteme seltener als im regulären, dessen Formen stets dieselben Werthe behalten³⁶⁾. Wollte man aber auf alle solche Fälle gleich den

³⁴⁾ Vgl. R. Wakkernagel in Kastner's Archiv 5, S. 293 bis 315, dem es gelungen ist an einem in eine Alaunauflösung gehängten Boracitkrystall einen Krystall des ersteren Salzes und zwar durch Vorherrschen des Würfels ungewöhnlich entwickelten, in vollkommen paralleler Stellung abgesetzt zu sehen. Ebenso erhielt Wakkernagel durch Hineinbringen eines Alaunkrystalls in eine Lösung von Pb(NO₃)₂ einen Krystall des letzteren Salzes in genau paralleler Stellung auf dem ersteren aufgewachsen (s. S. 309 a. a. O.).

³⁵⁾ Ueber CaCO₃ und NaNO₃ vgl. H. Kopp, Dt. chem. Ges. 12, S. 901 bis 924, wo auch eine sehr vollständige Literaturangabe der Frage vom Ueberwachsen der Krystalle.

³⁶⁾ Nach der von L. Sohncke entwickelten Theorie („Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur. Leipzig 1879“) sind auch im regulären System nicht congruente Anordnungen der Krystallelemente möglich, womit auch eine Erklärung gegeben ist, dass nicht alle diesem Krystallsystem angehörenden Substanzen isomorph zu sein brauchen vgl. a. a. O. S. 175, 192, 205.

Ausdruck Isomorphie anwenden (was bereits und allzu häufig, sogar bei Körpern, die verschiedenen Krystallsystemen angehören, geschehen ist), so würde derselbe aufhören müssen nicht nur einen thatsächlich bestehenden Zusammenhang zwischen Form und chemischer Zusammensetzung wieder zu geben, sondern überhaupt ein Begriff zu sein.

Die Isomorphie lieferte bald nach ihrer Entdeckung eine wichtige Hilfe bei der Bestimmung der Atomgewichte. Es lässt sich nämlich aus der Isomorphie zweier Körper meistens (Ausnahmen sind bereits im Vorhergehenden erwähnt worden) auf eine Vertretung Atom für Atom, oder, was dasselbe ist, eine Vertretung gleichwerthiger Mengen zweier Elemente schliessen. Sind also in zwei isomorphen Verbindungen alle Bestandtheile bis auf die beiden sich ersetzenden dieselben und ist ferner das Atomgewicht des einen der beiden ungleichnamigen Bestandtheile bekannt, so folgt aus dem Verhältniss des Gesamtgewichtes zu demjenigen des gleichnamigen Bestandtheiles und aus der auf der Isomorphie basirten Formel der zweiten Verbindung, das Atomgewicht des in ihr enthaltenen, entsprechenden Elementes. — Die Bestimmung der Atomgewichte durch die Isomorphie ist aber insofern nicht im Stande die anderen Methoden (Dampflichte und specif. Wärme) zu ersetzen, weil sie für jede isomorphe Gruppe wenigstens ein Atomgewicht als bekannt voraussetzt, damit die Atomgewichte alle auf eine und dieselbe Einheit bezogen werden können und nicht relative Zahlen innerhalb einzelner Gruppen darstellen — was aber in den meisten Fällen eintreten würde, da eine geringe Anzahl von Elementen gleichzeitig mehreren isomorphen Gruppen angehören. — Eine zweite Schwierigkeit für die Anwendung dieser Methode erwächst in denjenigen Fällen, in welchen die isomorphe Vertretung nicht Atom für Atom stattfindet. — Die Isomorphie hat aber dennoch in vielen Fällen dazu beigetragen die Rolle, welche manchem Elemente in seinen Verbindungen zufällt, zu definiren. So wurde die Zusammensetzung der Selensäure auf Grund der Isomorphie ihrer Salze mit denjenigen der Schwefelsäure richtig erkannt und also auch das Atomgewicht des Selen danach modificirt; so lernte Mitscherlich aus der Isomorphie der Permanganate mit den Perchloraten die Zusammensetzung der noch unbekannt gewesenen Uebermangansäure kennen³⁷⁾; so hat sich aus der Isomorphie der Vanadinate mit den Phosphaten und Arseniaten das richtige Atomgewicht des Vanadins ergeben. — Die Isomorphie giebt uns jedenfalls ein Mittel in die Hand, die auf anderen Wegen gemachten Bestimmungen der Atomgewichte zu prüfen, wie sie auch andererseits zur Revision angenommener Atomgewichte auffordert, indem manche zweifelhaft erschienene Isomorphie erst durch genauere Atomgewichtsbestimmungen auf anderem Wege eine befriedigende Erklärung gefunden hat, nachdem durch die Feststellung der richtigen Atomgewichte manche scheinbar verschieden zusammengesetzten Körper sich als analog constituirt herausgestellt hatten.

Eine fernere Beziehung zwischen Krystallform und Zusammensetzung entdeckte H. Kopp³⁸⁾ beim Vergleich der Molekularvolumen (Kopp nennt sie Atomvolumen) isomorpher Körper. Das Molekularvolumen, der Quotient aus dem specif. Gewicht in das Molekulargewicht, stellt sich nämlich bei zwei analog zusammengesetzten Körpern um so übereinstimmender heraus, je „isomorph“ diese sind. Mit „Verschiedenheit der Molekularvolumen, D “ bezeichnet Kopp „die Differenz zweier Molekularvolumen V und V' , bezogen auf das arithmetische Mittel aus beiden“, d. h.

$$D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)}$$

Je kleiner nun dieses D ist, um so grösser die Isomorphie. Der Satz, dass isomorphe Körper gleiche oder nahezu gleiche Molekularvolumen besitzen, lässt sich aber nicht umkehren, denn gleiche Molekularvolumen sind auch bei nicht isomorphen Körpern nicht nur denkbar, sondern kommen in der That vor. — Werden zwei Elemente verglichen, welche als solche nicht isomorph sind (Na und Ag etwa), so ist auch D sehr beträchtlich hoch. Nimmt man aber zwei analoge Verbindungen beider, so wird, durch die Zunahme des Molekulargewichtes, D verringert und die beiden Elemente, die dann einen geringeren Einfluss auf die Grösse des Moleküls üben, sind im Stande einander zu vertreten. — Als anderen Grund für die Abnahme des Werthes von D sieht H. Kopp ferner auch den Umstand an, dass das Atomvolumen eines Elementes im freien Zustande ein anderes sein kann, als dasjenige, mit welchem er in die Verbindung eintritt, indem er das Molekularvolumen einer Verbindung als gleich der Summe der Molekularvolumen der

³⁷⁾ Pogg. Ann. 25, S. 287 bis 302.

³⁸⁾ Ann. Ch. Pharm. 36, S. 1; Pogg. Ann. 52, S. 262; 53, S. 446; 56, S. 371.

einzelnen Bestandtheile annimmt. Das Maximum für D scheint ungefähr 0,328 (Aragonit und Witherit) erreichen zu können, ohne dass die Möglichkeit einer Isomorphie ausgeschlossen ist.

Auf Grund ihres isomorphen Verhaltens lassen sich die chemischen Stoffe in bestimmte Gruppen eintheilen. Allein, wie schon oben bemerkt, zeigen nicht alle in dieselbe Gruppe hineingehörenden Elemente als solche und in ihren einfacheren analogen Verbindungen gleiche Formen, sondern erst in complicirteren, in welchen sie sich isomorph vertreten, während andere sowohl als Elemente wie auch in allen ihren entsprechenden Verbindungen als vollkommen isomorph fungiren und also in einem höheren Grade isomorph sind.

I. Gruppe . . .	Cl, Br, J, Fl (Cy) in allen ihren Verbindungen; zum Theil Mn in den Verbindungen vom Typus RMnO_4 .
II. Gruppe . . .	S, Se als Elemente in der monosymmetrischen Form und in allen ihren Verbindungen; zum Theil Te in den Verbindungen vom Typus $\overset{\parallel}{\text{R}}\text{Te}$, zum Theil Cr, Mn, Te in den Salzen ihrer Säuren vom Typus H_2SO_4 , zum Theil As, Sb in den Verbindungen des Typus $\overset{\parallel}{\text{R}}\text{S}_2$.
III. Gruppe . . .	As, Sb, Bi, Te als Elemente und bis auf Te in allen entsprechenden Verbindungen; zum Theil P und V in den Salzen ihrer Säuren, zum Theil N mit P, As, Sb in den organischen Basen.
IV. Gruppe . . .	K, Na, Cs, Rb, Li, (NH_4) in ihren meisten Verbindungen; zum Theil Tl, zum Theil Ag, besonders mit Na in vielen Verbindungen.
V. Gruppe . . .	Ca, Ba, Sr, Pb; Fe, Zn, Mn, Mg z. B. in den Carbonaten; zum Theil Ni, Co, Cu in den Sulfaten mit Fe etc., zum Theil Ce, La, Di, Er, Yt in ihren $\overset{\parallel}{\text{R}}\text{O}$ -Verbindungen mit Ca, zum Theil Cu, Hg in den Oxydverbindungen mit Pb, zum Theil Cd, Be, Ir mit Zn, zum Theil Tl mit Pb.
VI. Gruppe . . .	Fe, Al, Cr, Mn in den Sesquioxyden und deren Salzen; zum Theil Ce, Ur in ihren Sesquioxyden.
VII. Gruppe . . .	Cu, Ag in ihren Verbindungen $(\text{R}_2)\overset{\parallel}{\text{O}}$; zum Theil Au mit Ag.
VIII. Gruppe . . .	Pt, Ir, Pd, Rh, Ru, Os in ihren Mischungen und den meisten Verbindungen; zum Theil Au, Fe, Ni, zum Theil Sn, Te?
IX. Gruppe . . .	C, Si, Ti, Zr, Th, Sn zum Theil in den Verbindungen des Typus SiO_2 , den Salzen vom Typus H_2SiO_3 u. a. — Si mit C in vielen den organischen entsprechenden Verbindungen; zum Theil Fe mit Ti.
X. Gruppe . . .	Ta, Nb in allen ihren Verbindungen.
XI. Gruppe . . .	Mo, W in allen ihren Verbindungen; zum Theil Cr in den Salzen der Säuren vom Typus H_2WO_4 .

Eine unbestimmte Stellung haben H, O, B, Ga.

Diese Zusammenstellung giebt bloss in allgemeinen Zügen die Beziehungen der Elemente zu einander, während die vollständigste Tabelle, welche bisher geliefert worden ist, von Haldor Topsøe her stammt ³⁹⁾.

³⁹⁾ Om forholdet mellem sammensætning, Krystalform og Vaegtfylde. Tidsskrift for Physik og Chemi 8, p. 5 bis 33, 193 bis 222, 321 bis 342; 9, p. 225 bis 254. — Andere Arbeiten desselben Verfassers finden sich in Oversigt over det kongel. danske Vidensk. Sels. Forhandl. für 1868, 1869, 1879; Wien. Acad. Ber. 2. Abth. 66, 1872; 69,

Die Isomorphie, welche mit Sicherheit bloss bei chemisch analog constituirten Körpern angenommen werden darf, findet keine Anwendung auf Verbindungen, die, wiewohl in einer anderen Weise, in chemischer Beziehung immerhin als einander nahe stehend, als verwandt angesehen werden müssen: es sind dies die Derivate der organischen Chemie, die Substitutions- und Additionsproducte, ferner die Salze, welche sich durch verschiedenen Wassergehalt auszeichnen u. s. w. Es leuchtet sofort ein, dass nahe chemische Beziehungen dieser Art nicht ohne Einfluss auf die geometrischen Eigenschaften der Krystalle der betreffenden Körper sein können. Diese Voraussetzung veranlasste schon in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts einige französische Gelehrte, wie Aug. Laurent, J. Nicklès, de la Provostaye und Pasteur, sich eingehender mit der Frage zu beschäftigen⁴⁰⁾. Alle Beobachtungen der genannten Forscher beschränkten sich aber auf Einzelfälle: Laurent studirte vorwiegend die Chlor- und Brom-Substitutions- und Additionsproducte der Naphtalinderivate und die Salze einiger Säuren der Fettreihe mit verschiedenem Wassergehalt; Pasteur erkannte die Aehnlichkeit, welche zwischen den Formen der verschiedenen Tartrate besteht, trotzdem sie zum Theil in verschiedenen Systemen und mit verschiedenem Wassergehalte krystallisiren. Er kam zum Schluss, dass der unveränderte Kern aller dieser Verbindungen die Aehnlichkeit der Form derselben bedingt und äusserte: „Il est impossible de douter qu'un certain groupe moléculaire reste constant dans tous ces sels“⁴¹⁾. — Die Versuche von Nicklès bezogen sich auf einige Salze homologer Säuren aus der Fettreihe. Er dehnte aber auch die an den organischen Verbindungen bemerkten Beziehungen auf anorganische aus und verglich z. B. die Krystallformen des Chlorats und des Perchlorats des Kaliums mit einander. Nicklès sowie Laurent suchten diese Formähnlichkeiten durch Isomorphie zu erklären und wurden einerseits gezwungen, dieselbe über die Grenzen der Krystallsysteme hinaus auszudehnen, andererseits für diejenigen Fälle, bei welchen die Substanzen chemisch isomer waren oder bei denen sich eine partielle, auf einige Zonen sich erstreckende Winkelähnlichkeit herausstellte, neue Bezeichnungen einzuführen; es wurden die Ausdrücke: Isomeromorphie, Hemisomorphie oder Hemimorphie gebraucht, trotzdem letzterer Name bereits für eine andere Erscheinung — verschiedenartige Entwicklung an den beiden Enden einer Symmetrieaxe — die bei Krystallen einiger Substanzen vorkommt, vergeben war.

Diesen Beobachtungen folgten bald auch andere⁴²⁾. Im Jahre 1865 stellte Th. Hiortdahl⁴³⁾ die an den homologen organischen Verbindungen beobachteten Resultate zusammen und wies darauf hin, dass in manchen Fällen eine partielle Isomorphie — d. h. eine Uebereinstimmung der Winkelwerthe in gewissen Zonen, daneben aber eine Abweichung dieser Werthe in anderen — sich merklich macht. Allein die von ihm angeführten Beispiele lassen sich, zum Theil wenigstens, auf Dimorphie thatsächlich isomorpher Substanzen zurückführen, indem, wie es Pasteur⁴⁴⁾ schon längst beobachtet hatte, dimorphe Körper selbst dann, wenn sie verschiedenen Systemen angehören, in ihren Formen oft Analogien und Annäherungen in ihren Winkelwerthen zeigen⁴⁵⁾.

In diesem Zustande befand sich die Frage, als Groth⁴⁶⁾ durch das Studium der Krystallformen einiger Benzolderivate auf Gesetzmässigkeiten geführt wurde, die sich bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Cl, Br, NO₂, OH u. s. w. ergeben. Er wies nach, dass die Form einer gegebenen Verbindung durch eine solche Substitution in einer bestimmten Weise geändert wird und zwar so, dass eine Aehnlichkeit zwischen der ursprünglichen und der neuen Verbindung

1874; 73, 1876; Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 2, 1874. Vgl. ferner die Doctor-dissertation: Krystallogr.-Kemiske Unders. over de selensure Salte. Kjöbenhavn 1870. Die bereits citirte Abhandlung von H. Topsøe und C. Christiansen ist ebenfalls in Ann. ch. phys. [5] I, p. 1. erschienen.

⁴⁰⁾ Die Arbeiten dieser Gelehrten sind in den Compt. rend. 11, 15, 20, 23, 26, 27 und 29, sowie in den Ann. ch. phys. zu finden. — ⁴¹⁾ Compt. rend. 26, p. 535. —

⁴²⁾ Alth, J. pr. Chem. 63, S. 145; Liès-Bodart, Compt. rend. 27 und J. pr. Chem. 46, S. 118; Sella, Memor. R. Accad. Torino [2] 17, Dicembre 1856; 20, giugno 1860 e gennaio 1861; H. Kopp, Jahresber. 1849, S. 19. — ⁴³⁾ J. pr. Chem. 94, S. 286. —

⁴⁴⁾ Ann. ch. phys. [3] 23, p. 294. — ⁴⁵⁾ Hiortdahl wählt u. a. auch MgSO₄ + 7 H₂O und FeSO₄ + 7 H₂O als Beispiel und findet eine partielle Isomorphie zwischen der rhombischen Form des ersten und der monosymmetrischen des zweiten Salzes. Beide Salze sind aber dimorph und zwar mit grosser Aehnlichkeit in den Formen ihrer beiden Modificationen, da aber ihre entsprechenden Modificationen unter einander isomorph sind, so ist auch die Aehnlichkeit zwischen der einen Form des einen mit der anderen des zweiten Salzes einleuchtend. — ⁴⁶⁾ Pogg. Ann. 141, S. 31; Dt. chem. Ges. 3, S. 449; Jahrb. Min. 1871, S. 225.

zu erkennen ist, dass diese Aenderung eine verschiedene ist je nach der chemischen Natur der ursprünglichen Substanz sowie des substituierenden Radicals, dass sie ferner von der Stellung des zu substituierenden Atoms im Molekül und endlich vom Krystallsysteme, welchem der ursprüngliche Körper angehört, abhängt. Um zum Ausdruck zu gelangen, kann nämlich die Wirkung des substituierenden Radicals eine viel schwächere sein in denjenigen Systemen, deren Axen keine gleichwerthige Grössen darstellen (also in einem irrationalen Verhältnisse zu einander stehen), indem sie sich, ohne eine Alterirung in dem Krystallsysteme hervorzurufen, durch die Aenderung des ursprünglichen Axenverhältnisses bekunden kann. Innerhalb des regulären Krystallsystems ist dagegen eine entsprechend geringe modificirende Wirkung unmöglich, da für alle regulären Körper das Axenverhältniss constant ist, während ein stärker wirkender alterirender Einfluss eine Aenderung in den Symmetrieverhältnissen zur Folge haben müsste, um überhaupt zum Vorschein zu kommen, so dass die Substitution an einer regulär krystallisirenden Substanz entweder gar nicht zum Ausdruck gelangt, oder sich dadurch bekunden muss, dass der neue Körper einer Symmetrie geringeren Grades folgt.

Die Erscheinungen von der Aenderung der Form durch Substitution hat Groth mit dem Namen Morphotropie belegt. Unzweifelhaft werden die Additionsproducte, sowie die Molekularverbindungen, verglichen mit den ursprünglichen Körpern, zu ganz entsprechenden Aenderungen in der Form derselben führen und können daher wohl auch dieser Klasse von Erscheinungen zugerechnet werden.

Groth's Untersuchungen an den Substitutionsderivaten des Benzols führten zu folgenden Resultaten:

1) Wird ein H-Atom durch OH ersetzt, so findet keine Aenderung der Symmetrie (des Krystallsystems) statt, sondern bloss eine solche im Axenverhältnisse und zwar merklich bloss nach einer Richtung hin.

2) Die Substitution von H durch NO₂ wird ebenfalls durch eine geringe Aenderung des Axenverhältnisses nach einer Richtung hin gekennzeichnet.

3) Cl und Br, an die Stelle eines H-Atoms tretend, bewirken eine bedeutendere Aenderung: es wird nicht bloss das Axenverhältniss alterirt, sondern auch das Krystallsystem, welches weniger symmetrisch wird. Oft bewirkt aber eine Substitution fernerer H-Atome durch Cl und Br eine Rückkehr zu einem Systeme mit grösserer Symmetrie. Dabei stellt sich die morphotropische Wirkung von Cl, Br, J als eine analoge heraus [C. Hintze⁴⁷] nannte sie isomorphotrop] und bedingt die Bildung von isomorphen Körpern.

4) Das Radical CH₃ ruft ebenfalls eine starke Modification der ursprünglichen Gestalt und deren Symmetrie hervor.

Einige Beispiele mögen diese Gesetzmässigkeiten erläutern:

1) Substitution von H durch OH:

Verbindung	Krystall-system	Axenverhältniss
Benzol C ₆ H ₆	rhombisch	a : b : c = 0,891 : 1 : 0,799
Phenol C ₆ H ₅ .OH	"	unbekannt*)
Resorcin C ₆ H ₄ (OH) ₂ Stellung 1. 3	"	a : b : c = 0,910 : 1 : 0,540
Brenzcatechin C ₆ H ₄ (OH) ₂ Stellg. 1. 2	"	unbekannt
Hydrochinon C ₆ H ₄ (OH) ₂ Stellg. 1. 4	dimorph { monosymm. { hexagonal	(od. a ₃ : b : c ₂ = 0,868 : 1 : 0,779, β = 73° a : c = 1 : 0,659**)

*) Das System auf optischem Wege ermittelt. — **) Auf ein rechtwinkeliges Axensystem bezogen, wo a die Zwischenaxe, also = $\sqrt{3/2}$, b die hexagonale Nebenaxe, ergibt das Hydrochinon eine grössere Uebereinstimmung mit dem Benzol, nämlich:

$$a : b : c = 0,866 : 1 : 0,659.$$

2) Substitution von H durch NO₂:

Verbindung	Krystall-system	Axenverhältniss
Phenol C ₆ H ₅ .OH . . .	rhombisch	a : b : c = unbekannt
Orthonitrophenol C ₆ H ₄ .OH.NO ₂ . . .	"	a : b : c = 0,873 : 1 : (0,60 ?)
Paranitrophenol C ₆ H ₄ .OH.NO ₂ . . .	dim. { monosymm.	a : b : c = 0,6796 : 1 : 0,3445, β = 79° 6'
Dinitrophenol C ₆ H ₃ .OH.(NO ₂) ₂ . . .	rhombisch	a : b : c = 0,6625 : 1 : 0,6849, β = 76° 37 1/2' *)
Trinitrophenol (Pikrin- säure) C ₆ H ₂ .OH.(NO ₂) ₃ Stellg. 1. 2. 4. 6	"	a : b : c = 0,937 : 1 : 0,974

*) Morphotrop mit der monosymmetrischen Modification des Hydrochinon.

Die Substitution eines H durch Cl, Br etc. einerseits und durch CH₃ andererseits ist von Groth nicht eingehender studirt worden. Die von ihm hierüber gemachten Andeutungen haben aber ebenfalls bestätigt werden können. Mögen auch hier einige Beispiele angeführt werden:

3) Substitution von H durch Cl etc.:

Verbindung	Krystallsystem	Winkelwerthe
Benzol C ₆ H ₆	rhombisch	110 . 110 = 96° 30'
Bichlorbenzol C ₆ H ₄ Cl ₂	monosymmetrisch	110 . 110 = 98° 40'
Tetrachlorbenzol C ₆ H ₂ Cl ₄	"	110 . 110 = 96° 17'

4) Substitution von H durch CH₃:

Monochloranilin C ₆ H ₄ .Cl(NH ₂)	rhombisch	110 . 110 = 93° 52'
Monochlortoluidin C ₆ H ₃ .CH ₃ .Cl(NH ₂)	monosymmetrisch	110 . 110 = 94° 52'

Groth fand ferner Beziehungen zwischen Benzol, Naphtalin und Anthracen:

Benzol C ₆ H ₆	rhombisch	110 . 110 = 96° 30'
Naphtalin C ₁₀ H ₈	monosymmetrisch	110 . 110 = 98° 40'
Anthracen C ₁₄ H ₁₀	"	110 . 110 = 99° 7'

Fernere Angaben bezüglich der morphotropischen Wirkung finden sich bei Groth (a. a. O.) für die Substitution von H durch OH in der Naphtalingruppe. C. Hintze⁴⁸⁾ studirte die Wirkung von Cl und Br in derselben Gruppe, sowie in den Verbindungen der Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen⁴⁹⁾. C. Klein⁵⁰⁾ lieferte Belege für die Rolle, welche complicirteren organischen Radicalen wie Benzoyl (C₇H₅O) und Anisyl (C₃H₇O₂) bei der Substitution von H im Hydroxylamin zufällt. Die Frage verfolgte er später in Gemeinschaft mit Ch. Trechmann⁵¹⁾. Werthvolle und zahlreiche Beiträge zur Beurtheilung der morphotropen Einflüsse verdanken wir C. Bodewig⁵²⁾. Alle diese Untersuchungen, sowie diejenigen von A. Arzruni, H. Bücking, L. Calderon, P. Friedländer, C. Haushofer, Th. Hiortdahl, O. Lehmann, J. Strüver, V. von Zepharovich⁵³⁾, H. Topsøe⁵⁴⁾ führen fast ausnahmslos zur Bestätigung der von Groth erkannten Wirkung, welche die einzelnen Radicale charakterisirt. In einigen dieser

⁴⁸⁾ Pogg. Ann. Ergzbd. 6, S. 177. — ⁴⁹⁾ Pogg. Ann. 152, S. 265. — ⁵⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 166, S. 179. — ⁵¹⁾ Ebend. 186, S. 75. — ⁵²⁾ Zeitschr. Krystallogr. 1, S. 583; 3, S. 381; 4, S. 57; Pogg. Ann. 158, S. 239. — ⁵³⁾ Sämmtlich als Originalarbeiten oder auszugsweise in der Zeitschr. f. Krystallogr. 1877 u. s. w. enthalten. — ⁵⁴⁾ Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. 73.

Arbeiten ist die Wirkung untersucht worden, welche durch Addition (von AuCl_3 , PtCl_4 , SnCl_4 — Hiortdahl; von H_2O — V. von Zepharovich, J. Strüver) hervorgebracht wird.

Wie bereits von Groth darauf hingewiesen worden ist, lässt sich die morphotropische Thätigkeit einiger Elemente aus dem Vergleiche der Form ihrer Salze mit derjenigen der freien Säure oder, wenn den Elementen kein zu starker morphotropischer Einfluss zukommt, sogar aus dem Vergleiche der Salze mit einander beurtheilen. Auch in dieser Hinsicht ist unsere Kenntniss der morphotropischen Beziehungen von einigen der erwähnten Beobachter gefördert worden. Gleichgültig ob nun diese Erscheinungen als Morphotropie, partielle Isomorphie oder einfach als Isomorphie (die dann in gewissen Fällen auf verschiedene Systeme erstreckt werden muss) bezeichnet werden, wie es von verschiedenen Seiten geschieht, die Thatsache steht fest, dass eine gegebene Substanz durch theilweise Veränderung in chemischer Beziehung auch in ihrer Form mehr oder minder alterirt wird. Und wenn zur Zeit eine durch Zahlen ausdrückbare Gesetzmässigkeit oder eine präcisere Verallgemeinerung noch nicht möglich ist, so wird die Vermehrung sowie die Sichtung bereits erkannter Thatsachen einmal zu einer solchen Gesetzmässigkeit führen. — Aber schon jetzt erlauben einzelne Thatsachen aus der Formähnlichkeit in gewissen Fällen auf die Constitution des chemischen Moleküls zu schliessen. Es ist nämlich vielfach beobachtet worden, dass isomere Körper unter einander keine prägnanteren geometrischen Analogien zeigen, was bereits von Groth in der Weise erklärt worden ist, dass eine verschiedene Stellung des zu substituierenden Atoms ein nicht analoges Alteriren der Gestalt der ursprünglichen Verbindung zur Folge haben muss. Wenn also z. B. Ortho-, Meta- und Paraderivate aromatischer Verbindungen mit einander nicht vergleichbar sind, so sind es dennoch unter einander die Glieder jeder dieser Reihen. Der Zusammenhang der drei isomeren Reihen kann aber auch in manchen Fällen hergestellt werden, wenn man auf die Form der ursprünglichen Verbindung, aus welcher sie sich sämmtlich ableiten lassen, zurückgeht. Von dem Princip ausgehend, dass die einer und derselben Reihe angehörenden Verbindungen mit einander Analogien zeigen müssen, ist es P. Friedländer⁵⁵⁾ gelungen, einen Rückschluss auf die relative Stellung der Atomgruppen im Molekül bei substituirten Benzolderivaten zu machen. Diese überaus wichtige Arbeit führt zu folgenden Resultaten:

Die Bildung des Trinitrobenzols aus Metadinitrobenzol gestattet keine sichere Entscheidung über die Stellung der dritten NO_2 -Gruppe, indem es drei Isomere geben kann, in denen diese Gruppen die Stellungen 1.3.2, 1.3.4 oder 1.3.5 einnehmen können. Das Vorhandensein von Aehnlichkeiten innerhalb einer und derselben Reihe von Verbindungen, welche durch successive Substitution eines und desselben H-Atoms durch verschiedene Radicale entstanden gedacht werden können, würde aber bei den Stellungen der drei NO_2 -Gruppen als 1.3.2 oder 1.3.4, wobei das Trinitrobenzol ebenso gut als nitrirtes Ortho- resp. Paradinitrobenzol angesehen werden dürfte, eine Formanalogie der neuen Verbindung mit den Ortho- resp. Paraverbindungen erwarten lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall, und die einzig noch mögliche Annahme bezüglich der Stellung wäre 1.3.5, welche auch in der That noch eine andere Stütze findet. Es existirt nämlich eine unverkennbare Aehnlichkeit zwischen der Form des Trinitrobenzols und der Gestalt der Pikrinsäure, d. h. desjenigen Trinitrophenols, bei dem die drei NO_2 -Gruppen die Stellung 1.3.5 besitzen. — Wir haben:

Dinitrobenzol 1.3		rhombisch		$a:b:c = 0,9430 : 1 : 0,5384$
Trinitrobenzol		„		$a:b:c = 0,9540 : 1 : 0,7330$
Pikrinsäure 1.3.5 — (OH) 6 .		„		$a:b:c = 0,937 : 1 : 0,974$

In diesem und analogen Fällen ist uns also ein Weg gegeben, um die Krystallform als Mittel zur Erkenntniss der chemischen Constitution zu verwerthen, und unzweifelhaft wird die weitere Erforschung des gesetzmässigen Zusammenhanges zwischen den beiden Eigenschaften noch zu weiteren Erfolgen bei der Ermittlung der chemischen Constitution führen.

Fassen wir alle bisher gesammelten Erfahrungen zusammen, so werden wir sehen, dass in chemischer Hinsicht verwandte Körper ihre Zusammengehörigkeit auch in ihren Krystallgestalten bekunden. Ist eine bestimmte Form einer chemischen Verbindung gegeben, so muss durch eine partielle Aenderung ihrer Zusammensetzung auch ihre Krystallgestalt in ganz bestimmter Weise modificirt werden. Diese Formänderung wird in zwei Fällen um so ähnlicher sein, je grösser die

⁵⁵⁾ Zeitschr. Krystallogr. 3, S. 168.

chemische Analogie der substituierenden Radicale ist: es werden entweder isomorphe Körper oder solche, die es nicht sind, durch Substitution entstehen können. Wird z. B. in irgend einer Säure H durch K ersetzt, so muss eine bestimmte Aenderung der Form eintreten; wird NH_4 an die Stelle von H eingeführt, so wird die Aenderung fast genau dieselbe wie im ersten Falle sein. Wir können also sagen, dass die morphotropische Kraft des K und die des NH_4 sehr ähnlich wirken und die Bildung isomorpher Verbindungen bedingen. Vergleicht man dagegen die Wirkung von K und Na oder von K und Ag, so wird sich oft ein abweichendes Verhalten, eine abweichende morphotropische Wirkung bemerklich machen, und die resultirenden Substitutionsproducte werden, ohne isomorph zu sein, gewisse partielle Analogien zeigen⁵⁶⁾.

Durch die Entdeckung von Groth liegt ein neues Feld vor uns erschlossen, und schon jetzt lässt es sich voraussagen, dass eingehendere Forschungen zu dem Resultate führen werden, die Isomorphie als einen speciellen Fall eines allgemeineren Gesetzes von dem Zusammenhange zwischen Form und chemischer Constitution zu betrachten.

Az.

Isomorphismus syn. **Isomorphie**; **Isomorphismus**, **polymerer** s. S. 847.

Isophan ist **Franklinit**.

Isopinsäure s. **Hypogallussäure** (S. 759).

Isopöl s. **Hyssopöl** (S. 761).

Isopren s. **Guttapercha** (Bd. III, S. 537) und unter **Kautschuk**.

Isopurpursäure syn. **Pikrocyaminsäure** (s. d. Art.).

Isopyr in **Granit** zu **St. Just** unweit **Penzance** in **Cornwall** eingewachsen, amorph, mit muscheligen Bruche. Graulich- bis sammtschwarz, glasglänzend, undurchsichtig bis schwach mit dunkel leberbrauner Farbe kantendurchscheinend, spröde, hat blass grünlichgrauen Strich, H. = 5,5 bis 6,0 und spec. Gew. = 2,912, ist schwach magnetisch. Vor dem Löthrohre ruhig zu magnetischer Kugel schmelzbar, das Pulver die Flamme grün färbend. In Säuren unvollkommen löslich. **Turner**¹⁾ fand 47,09 Kieselsäure, 13,91 Thonerde, 15,43 Kalkerde, 20,07 Eisenoxyd, 1,94 Kupferoxyd.

Kt.

Isopyrum. Die Wurzel von *I. thalichroides* enthält nach **Hartsen**²⁾ zwei Alkaloide, ein durch Wasser ausziehbares amorphes Alkaloid das **Isopyrin**, und eine durch Weingeist ausziehbare krystallisirbare Base das **Pseudoisopyrin**. Beide sind nicht näher untersucht.

Fg.

Isosäuren. Die durch Oxydation der Isoalkohole entstehenden Säuren (siehe unter **Säure**).

Isuretin s. unter **Hydroxylamin** (S. 742).

Isuvitinsäure. Zersetzungsproduct des Harzes von **Gummigutt** durch Schmelzen mit **Kali** (s. Bd. III, S. 532).

Itachlorbrenzweinsäure s. Bd. II, S. 223.

Itaconsäure s. unter **Citronsäure** (Bd. II, S. 724).

Itamalsäure s. Bd. II, S. 726.

Itaweinsäure s. unter **Itaconsäure** (Bd. II, S. 725).

Ittnerit, tesseral, nicht krystallisirt, nur in individualisirten Massen oder grobkörnigen Aggregaten in **Dolerit** von **Oberbergen** am **Kaiserstuhl** in **Baden**, deutlich spaltbar parallel ∞O und mit muscheligen Bruche. Bräunlichgrau, asch- bis blaulichgrau, wachsglänzend, mehr oder weniger durchscheinend, spröde, hat H. = 5,0 bis 5,5 und spec. Gew. = 2,35 bis 2,40. Nach den Analysen³⁾ ein dem **Haun** verwandtes **Natronthonerde-Silicat** mit 10 bis 12 Proc. Wassergehalt, etwas CaO , SO_3 und wenig **Chlor**. Vor dem Löthrohre leicht mit Aufblähen schweifige

⁵⁶⁾ Groth (Pogg. Ann. 141, S. 41) ist es gelungen, morphotropische Beziehungen zu finden zwischen sauren und neutralen Salzen einer und derselben mehrbasischen Säure mit einem und demselben Metall, oder auch zwischen sauren und neutralen Salzen zweier Metalle, welche bei gleicher Sättigungsstufe der Säure isomorphe Salze geben.

¹⁾ Edinb. n. phil. J. 6, S. 265. — ²⁾ Chem. Centr. 1872, S. 523. — ³⁾ C. Gmelin, Schweigg. J. 6, S. 74; Whitney, Pogg. Ann. 70, S. 443; C. Rammelsberg, J. pr. Chem. 86, S. 350.

Säure entwickelnd, zu blasigem trübem Glase schmelzbar, in Salzsäure löslich, Schwefelwasserstoff entwickelnd und Kieselgallerte abscheidend. *Kt.*

Iva, Ivaïn und Ivaöl s. unter *Achillea* (Bd. I, S. 48).

Ivigit von Ivigtok in Grönland, feine Streifen und Schnüre in derbem Kryolith bildend, auch Ueberzüge auf Siderit, gelblichgrün ins Gelbe, hat H. = 2,0 bis 2,5 und spec. Gew. = 2,05. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu weisser Schlacke, mit Soda unter Aufschäumen zu grünlicher Perle, mit Borax Eisenreaction, im Kolben Wasser gebend. Th. Rand¹⁾ fand 36,49 Kieselsäure, 24,09 Thonerde, 16,03 Natron, 7,54 Eisenoxyd, 0,75 Fluor, 3,42 Wasser bei 11,68 Verlust, andere Mengen Hagemann²⁾. *Kt.*

Iwaarit von Iwaara im Kunsamo-Kirchspiel in Finnland in Zirkon-Syenit mit Eläolith, derb und wie Melanit krystallisirt, mit muscheligen bis unebenem Bruche, schwarz, diamantglänzend, undurchsichtig, hat grauen Strich und H. = 6,0, schmilzt vor dem Löthrohre zu schwarzem Glase. Enthält nach A. Norden-skiöld³⁾ 6 CaO, 2 Fe₂O₃, 6 SiO₂ und 1 TiO · Ti₂O₃. *Kt.*

Iwarancusawurzel, Vetivecwurzel. Die Wurzel einer in Ostindien einheimischen Grasart, wahrscheinlich *Anatherum muricatum*; sie ist der Queckenwurzel ähnlich, enthält aber ein gelbes ätherisches Oel von durchdringendem Geruch.

Ixiolith ist Tantalit mit specif. Gewicht um 7 herum, nach dem Fundorte auch Kimito-Tantalit genannt, welcher sich durch Gehalt an Zinnsäure und Manganoxydul unterscheidet und dem sich darin der noch leichtere, mehr Niobsäure enthaltende Broddbo-Tantalit anreihet. *Kt.*

Ixionolith syn. Ixiolith.

Ixolyt von Oberhart bei Gloggnitz in Oesterreich, mit Hartit in Lignit vorkommend, die Längen- und Quersprünge desselben ausfüllend, von W. Haidinger als Species aufgestellt⁴⁾. Er ist amorph mit muscheligen bis erdigem Bruche, hyazinthroth, mit gelblichbraunem bis ochergelbem Striche, wachsglänzend, milde, hat H. = 1 und spec. Gew. = 1,008. Zwischen den Fingern zerrieben zeigt er aromatischen Geruch, erweicht bei 76⁰, ist aber bei 100⁰ noch nicht vollkommen flüssig. *Kt.*

J.

Jaborandi heissen in Brasilien, wie schon aus Piso¹⁾ und Markgraf²⁾, sowie aus Plumier³⁾ zu ersehen ist, eine Anzahl Sträucher und Kräuter aus den Familien der Rutaceen⁴⁾, Scrophulariaceen⁵⁾ und Piperaceen⁶⁾. Seit 1874⁷⁾ haben jedoch im Arzneischatze unter jenem Namen nur die Blätter von *Pilocarpus pennatifolius*⁸⁾ Lemaire Eingang gefunden; die von Poehl⁹⁾, gestützt auf anatomische Unterschiede der Blätter, angenommene besondere Art *Pilocarpus officinalis* bedarf noch weiterer Begründung. Andere *Pilocarpus*arten¹⁰⁾ sind unter den Jaborandi-blättern wenigstens nicht regelmässig und nicht in erheblicher Menge vertreten.

1) *Procéd. Acad. Philad.* 1868, p. 142. — 2) *Sill. Am. J.* [2] 47, p. 133. — 3) *Beskrivn. Finn. Min.* 1855, p. 101. — 4) *Pogg. Ann.* 54, S. 261; 56, S. 345.

Jaborandi: 1) *Hist. rerum nat. Brasil.* 1648. lib. IV. cap. 47, fol. 215 u. l. V., c. 19, fol. 312. — 2) *Ebend.* — 3) *Description des Plantes de l'Amérique* 1693. Pl. 75 u. 76. — 4) *Monnieria trifolia* L.; *Xanthoxylum elegans* Engler. — 5) *Herpestes gratioloides* Benth., *H. chamaedryoides* Humboldt, Bonpland et Kunth und *H. Monnieria* H., B. und K. — 6) *Piper Jaborandi* Vellozo (Synonyme: *Serronia Jaborandi* Gaudich u. Guill., *Ottonia Anisum* Sprgrl.), *P. reticulatum* L. (Enckea Miquel), *P. geniculatum* (Steffensia Kunth), *P. mollicomum* Kunth und Andere. — *Piper Jaborandi* enthält nach Hardy, *J. pharm.* 25 (1877), S. 129, auch ein Alkaloid. — 7) In Europa zuerst empfohlen durch Dr. Coutinho aus Pernambuco, welcher gegen Ende 1873 Jaborandi gemeinschaftlich mit Gubler im Hôpital Beaujon in Paris zur Anwendung brachte; erste medicinische Berichte darüber von Gubler, *J. pharm.* 21 (1875), p. 145, 242, 347. — 8) Abbildung in Bentley und Trimen, *Medicinal Plants*, Part 32 (1878), auch unter dem Namen *Pilocarpus Selloanus* in *Flora Brasiliensis* fasc. 65 (1874) t. 30. — 9) Untersuchung der Blätter von