

§. 35. Die Radikale lassen sich eintheilen in *ursprüngliche* und in *abgeleitete* Radikale.

§. 36. Die letzteren entstehen aus ersteren entweder durch Zersetzungen, wie das *Mellon* aus Schwefelcyan oder das *Acetyl* und *Formyl* aus Aethyl und Methyl, oder durch Verdoppelung und Verdreifachung des ursprünglichen Radikals wie das der Cyanursäure und Knallsäure aus Cyan. Höchst wahrscheinlich sind Benzoyl und Cinnamyl ebenfalls abgeleitete Radikale.

ERSTE ABTHEILUNG.

I. Säure bildende organische Radikale.

1) *Kohlenoxid*. Formeln: $\text{CO} - \text{C}_2\text{O}_2 - \text{C}_2\text{O}$ (S. 315.)

§. 37. In gewissen Verbindungsreihen läßt sich das Kohlenoxid als der Stellvertreter eines einfachen Körpers betrachten; unter diesem Gesichtspunkt betrachtet entsteht durch seine Verbindung mit Sauerstoff die *Kleesäure*, mit Chlor das *Phosgen*, mit Amid das *Oxamid*, und als Zersetzungsprodukt seiner Kaliumverbindung die *Krokonsäure* und *Rhodizonsäure*.

Kohlenoxid und Sauerstoff.

Kleesäure.

Formeln: $2\text{CO} + \text{O} = \text{C}_2\text{O}_3$ (Einbasische Säure.) Symb. $\bar{\text{O}}$.

2 At. Kohlenstoff	= 152,87
3 At. Sauerstoff	= 300,00
<hr/>	
1 At. hypoth. wasserfr. Kleesäure	= 452,87
1 At. Hydrätwasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. Kleesäurehydrat	= 565,35
2 At. Krystallwasser	= 224,96
<hr/>	
1 At. krystallis. Kleesäure	= 790,31

Synonyme. Sauerkleesäure, Zuckersäure, kohlige Säure, Oxalsäure (Acid. oxalicum, — Sacchari, — carbonosum).

1776 von *Scheele* entdeckt. Mit Eisenoxid im Mineralreich als *Humboldtit*, in sehr vielen Pflanzen, den Gattungen *Oxalis*, *Rumex* etc., an Kali, in Wurzeln, *Rhabarber*, *Tormentill*, *Bistorta*, *Gentiana*, *Saponaria*, *Rumex*-Arten etc., in vielen Flechtenarten, *Parmelia cruposa*, *Variolariae* etc. an Kalk gebunden; kleesaurer Kalk ist ferner Bestandtheil von *Blasensteinen*, die Kleesäure ist ein Zersetzungsprodukt der *Harnsäure*, sie ist das allgemeinste Produkt der Oxidation stickstofffreier organischer Materien, durch Salpetersäure, oder der nemlichen Materien mit Kalihydrat (*Gay-Lussac*), oder mit übermangansaurem Kali (*Gregory* und *Demarçay*), ferner ein Zersetzungsprodukt des Cyans mit Wasser und Ammoniak.

§. 38. Man erhält die Kleesäure am einfachsten: 1) aus Zucker, oder besser Kartoffelstärke, die man mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,42 und 10 Theilen Wasser gelinde erwärmt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, und bis zur Kristallisation abdampft. Die erhaltenen Kristalle läßt man

auf Papier, oder porösen Ziegelsteinen, trocken werden und reinigt sie durch eine neue Kristallisation. Im Großen geschieht die Erwärmung in offenen cylindrischen Töpfen von Steinzeug, welche mit warmem Wasser umgeben sind, im Kleinen in Porzellanschalen. Aus 12 Th. Kartoffelstärke erhält man 5 Th. Kleesäure. Die Mutterlauge wird mit etwas Salpetersäure versetzt und weiter erwärmt, wodurch man eine neue Kristallisation von Kleesäure erhält. Man fährt auf diese Weise fort bis sie gänzlich aufgearbeitet ist. Diese Methode wird, des wohlfeilen Preises der Salpetersäure wegen, jetzt ausschließlich im Großen angewendet. Anhängende Salpetersäure entfernt man von den Kristallen durch gelindes Erwärmen in einer Porzellanschale, oder durch mehrmalige Kristallisation. 2) Oder eine Auflösung von saurem kleesaurem Kali wird mit Bleiessig, oder mit einer Auflösung von Schwefelbarium, vollständig gefällt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Kristallisation abgedampft. Zur Zersetzung des Blei- oder Barytniederschlags nimmt man auf 7 Theile des verbrauchten Sauerkleesalzes 5 Th. Schwefelsäurehydrat, das man mit 10 Th. Wasser verdünnt. Man nimmt $\frac{2}{10}$ dieser verdünnten Schwefelsäure und trägt nach und nach den feuchten Baryt- oder Bleiniederschlag hinein; es entsteht sogleich schwefelsaurer Baryt oder Bleioxid, während die Kleesäure sich im Wasser löst. Nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hat, gießt man die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mehrmals aus. Die erhaltenen Flüssigkeiten liefern beim Abdampfen Kristalle von reiner Kleesäure; einen möglichen Bleigehalt entfernt man mit Schwefelwasserstoffgas. Auf den Rückstand von schwefelsaurem Bleioxid oder Baryt, welcher noch etwas unzersetzten kleesauren Baryt oder Bleioxid enthält, gießt man das zurückbehaltene Zehntel der verdünnten Schwefelsäure und erwärmt mit Zusatz von Wasser; man erhält daraus noch etwas schwefelsäurehaltige Kleesäure, die man durch Waschen reinigt.

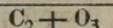
Erklärung. Die Entstehung der Kleesäure aus organischen Materien ist eine Folge der Oxidation ihrer Elemente durch den Sauerstoff der Salpetersäure, namentlich geben diejenigen Substanzen eine verhältnißmäßige größere Quantität, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten; bei Oxidationen in niedrigerer Temperatur entstehen niedrigere Oxidationsstufen, die Kleesäure kann in ihrem wasserfreien Zustande als ein Oxid des Kohlenstoffs angesehen werden. Die Bildung der Kleesäure durch den Sauerstoff des übermangansauren Kali's ist S. 64 erklärt.

Durch Wechselzersetzung von kleesaurem Kali mit Schwefelbarium entsteht Schwefelkalium und kleesaurer Baryt, durch essigsäures Bleioxid, essigsäures Kali und kleesaures Bleioxid; kleesaurer Baryt und Bleioxid werden durch Schwefelsäure in freie Kleesäure und schwefelsaure Salze zersetzt.

§. 39. Die kristallisirte Kleesäure ist eine Verbindung von Kleesäurehydrat mit Kristallwasser; sie bildet farblos durchsichtige, schiefe, rhombische Säulen mit einer oder zwei Flächen zugeschärft, oder abgestumpften Mittelseiten, woraus ungleich sechseckige Säulen entstehen, mit 2 auch 4 auf den Mittelseitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft von 1,507 spec. Gew. Ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt innerlich giftig. (Gegenmittel: kohlenaurer Kalk oder Magnesia alba.) Die Kristalle verlieren in der Wärme, indem sie zerfallen, 28 p. c. Kristallwasser (2 Atome), es bleibt das Hydrat der Kleesäure.

In offenen Gefäßen auf 180° rasch erhitzt, schmilzt die Kleesäure und giebt ihr Kristallwasser ab, ein Theil davon zersetzt sich, ein anderer verflüchtigt sich als Hydrat in weissen stark reizenden Dämpfen, die als wollige kristallinische Masse die Oberfläche der schmelzenden Säure bedecken. In einer Retorte auf 155° erhitzt, zerlegt sie sich vollständig in Kohlenoxidgas, Kohlensäure und Ameisensäure, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt zerlegt sie sich vollständig in Kohlensäure und Wasser. Man kann die wasserfreie Kleesäure auch betrachten als eine Verbindung von 1 At. Kohlenoxid $C+O$ mit 1 At. Kohlensäure $C+2O$



was die Zersetzung derselben in gleiche Volumina Kohlenoxid und Kohlensäure erklärt, wenn sie, oder eines ihrer Salze, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird. Diese Zersetzung findet statt, ohne daß sich die Säure schwärzt, und ohne Entwicklung eines andern Gases; sie giebt ein wichtiges Erkennungs- und Unterscheidungsmittel der Kleesäure und ihrer Verbindungen von andern ab. Beim Erwärmen mit Braunstein, oder andern Hyperoxiden, werden diese zu Oxiden oder Oxidulen reducirt, die sich mit einer Portion der Säure verbinden, während der abgegebene Antheil Sauerstoff eine andere Portion Kleesäure in Kohlensäure verwandelt. (Mittel, um aus dem Volumen der gebildeten Kohlensäure den Sauerstoffgehalt dieser Oxide zu bestimmen.)

Die kristallisirte Kleesäure löst sich in 8 Th. Wasser von 15° , in ihrem gleichen Gewichte kochenden, und in 4 Th. Weingeist von 15° .

Prüfung auf ihre Reinheit. Die Kleesäure muß farblos seyn und darf Papier nicht zerfressen (Salpetersäuregehalt), an der Luft nicht feucht werden, der Niederschlag, den sie mit Barytsalzen bildet, muß sich in Salpetersäure vollkommen lösen; enthält sie Bleioxid, so wird sie mit Hydrothionsäure geschwärzt; sie muß beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Anwendung. Die Kleesäure und ihre löslichen Salze sind in der analytischen Chemie wichtige Entdeckungs- und Scheidungsmittel des Kalks.

§. 40. In den neutralen kleesauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der wasserfreien Säure wie 1 : 3. Wenn man den Sauerstoff des Metalloxids zu dem der Säure rechnet, so hat man Kohlensäure und Metall. Sehr viele kleesaure Salze, deren Basis ein leicht reducirtbares Metalloxid ist, zerlegen sich in der Hitze in reine Kohlensäure und Metall (kleesaures Silberoxid unter schwacher Verpuffung). Die alkalischen kleesauren Salze entwickeln in der Hitze Kohlenoxidgas, während kohlensaure Alkalien zurückbleiben. Viele Metalloxide, mit kleesauren Metalloxiden zusammenerhitzt, werden durch das freiwerdende Kohlenoxidgas zu Metall reducirt. Alle kleesauren Salze entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, ohne sich zu schwärzen, Kohlensäure und Kohlenoxidgas; es giebt *neutrale* und *saure kleesaure Salze*: die letztern enthalten doppelt, zuweilen viermal, so viel Säure wie die ersteren.

Kleesaures Ammoniak, neutrales, $\bar{O}, N_2H_5O + aq = \bar{O}, Am + 2aq$, erhält man durch Sättigung der reinen Kleesäure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak, oder durch Zerlegung von kleesaurem Bleioxid mit Schwefelammonium, und Verdunsten der Lösungen zur Kristallisation.

Man kann es auch durch Neutralisation des vierfach kleesauren Kali's mit Kohlensäurem Ammoniak gewinnen, wobei die erste Kristallisation aus kleesaurem Ammoniak besteht, was man von einem Kaligehalte durch mehrmalige Kristallisation vollkommen reinigt; die Mutterlauge enthält neutrales kleesaures Kali.

Dieses Salz kristallisirt in langen, farblos durchsichtigen Prismen, deren Kernform die grade rhombische Säule ist, von salzig stechendem Geschmack, ist schwieriger löslich als die Kleesäure, verwittert an warmer Luft und verliert 12,6 p. c. Kristallwasser. Dient als Scheidungsmittel des Kalks von der Bittererde und im Allgemeinen als Fällungsmittel des Kalks. In der Hitze liefert es als das merkwürdigste Zersetzungsmittel des Kalks. *Oxamid*. Dampft man eine Auflösung dieses Salzes mit Chlorkalium, Chlor-natrium ab und glüht den trocknen Rückstand, so entwickelt sich Salmiak und ein Theil der Alkalimetalte wird in kohlensaures Salz verwandelt. v. Kobell.

Das saure kleesaure Ammoniak, \bar{O}_2 , Am $H_2O + 2aq$, ist schwieriger löslich als das neutrale. Die Kleesäure bildet ferner mit Ammoniak ein vierfach saures Salz.

Kleesaures Kali.

a) *Einfach (neutrales) kleesaures Kali.* (Kali oxalicum, Oxalalalicus seu Potassae.)

Formel: \bar{O} , KO + aq.

1 At. Kleesäure	= 452,87
1 At. Kali	= 589,92
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. kristallisirtes kleesaures Kali	= 1155,27

§. 41. Das einfach kleesaure Kali erhält man durch Neutralisation des (im Handel vorkommenden) sauren Salzes, oder der Kleesäure durch kohlensaures Kali, und Abdampfen bis zur Kristallisation. Seine Eigenschaften sind: es kristallisirt in farblos durchsichtigen, rhombischen, ungleich sechsseitigen Säulen mit zwei Flächen schief zugeschärft, ist luftbeständig, verliert bei 160° , indem es undurchsichtig wird, 9,7 proc. Wasser, schmeckt stechend salzig, ist in 3 Th. Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

Beim Zusammenschmelzen organischer Materien, Papier, Weinstein etc. mit Kalihydrat entsteht dieses Salz ebenfalls.

b) *Zweifach (saures) kleesaures Kali.* (Kali bioxalicum.)

Formel: \bar{O}_2 , KO + 3aq.

1 At. wasserfreies kleesaures Kali	= 1042,79
1 At. Kleesäurehydrat	= 565,35
2 At. Wasser	= 224,96
<hr/>	
1 At. krist. zweifach kleesaures Kali	= 1833,10

Synonyme. Sauerkleesalz, Kleesalz. (Oxalium, Sal Acetosellae, Bioxalalalicus.)

§. 42. Dieses Salz wird im Großen durch Sättigen von einem Gewichtstheil kristallisirter Kleesäure mit Kohlensäurem Kali und nachherigen Zusatz von einem gleichen Gewichtstheil kristallisirter Kleesäure und Kristallisation dargestellt. (Früher durch Auspressen des Sauerklee's, Klären des Saftes mit Eiweiß oder Milch, und Abdampfen zur Kristallisation.)

§. 43. Die Eigenschaften des doppelt kleesauren Kali's sind: es kristallisirt in durchscheinenden, farblosen, schiefen, rhombischen Säulen, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt giftig, löst sich in 40 Th. kaltem, in 6 Th. kochendem Wasser; unlöslich in Weingeist.

Prüfung auf seine Reinheit. Muß beim Erhitzen schmelzen und zer-
setzt werden, ohne brenzlichen Geruch zu geben, und einen grauen, kei-
nen schwarzen Rückstand hinterlassen. Beigemischer Weinstein wird
durch einen kohligen Rückstand und den eigenthümlichen brenzlichen Ge-
ruch beim Glühen erkannt; saures schwefelsaures Kali durch die gewöhn-
lichen Reagentien auf Schwefelsäure. Wenn von zwei gleichen Gewichtstheilen dieses Salzes der eine Theil ge-
glüht und der Rückstand (kohlen-
saures Kali) der Auflösung des andern hinzugesetzt wird, so muß diese
Auflösung alle saure Reaction verlieren; geschieht dies nicht, so ist es
kein doppelt kleesaures Kali, sondern das folgende Salz, was unter die-
sem Namen gegenwärtig ausschließlic in Handel vorkommt.

Anwendung. Dient zur Darstellung des *pulv. Nitri oxalici pharmaco-
cop. suecic.* Wird zum Ausmachen von Flecken, die von Metallsalzen
(Tinte etc.) herrühren, wie das folgende, angewendet.

c) Vierfach kleesaures Kali. (Kali quadroxalicum.)

Formel: $\bar{O}_4, KO + 7aq.$

1 At. wasserfreies kleesaures Kali	=	1042,79
3 At. Kleesäurehydrat	=	1696,05
4 At. Wasser.	=	449,92
<hr/>		
1 At. vierfach kleesaures Kali	=	3188,76

Synonyme. Quadroxalas kalicus. Kommt im Handel als doppelt klee-
saures Kali vor.

§. 44. Aus einer Auflösung des doppelt kleesauren Kali's in Salzsäure, kristallisirt vierfach kleesaures Kali; wird im Großen durch Sättigen von 1 Th. kristallisirter Kleesäure mit kohlen-
saurem Kali und Hinzufügen von 3 Th. krist. Kleesäure
bereitet.

§. 45. Die Eigenschaften des vierfach kleesauren Kali's sind: es kristallisirt in farblos durchsichtigen, schiefen Octaedern, an welehen zwei Ecken abgestumpft sind; ist in Wasser schwerer löslich wie das doppelt kleesaure, verliert bei 128°
4 At. Wasser (14 p. c.), in höherer Temperatur verflüchtigt
sich Kleesäure unter Zersetzung.

Prüfung auf seine Reinheit. Verhält sich in der Wärme dem doppelt
kleesauren Kali ähnlich; werden drei Gewichtstheile durch Glühen in koh-
len-
saures Kali verwandelt und zu einer Auflösung von 1 Gewichtstheil des
Salzes gesetzt, so erhält man neutrales kleesaures Kali.

Kleesaures Natron C_2O_3, NaO ist das schwerlöslichste unter allen
Natronsalzen; läßt sich nur schwierig in deutlichen Kristallen erhalten und
ist stets wasserfrei; es bildet mit Kleesäure ein doppeltsaures, aber kein
vierfachsäures Salz.

Kleesaurer Kalk, $C_2O_3, CaO + 2aq$, findet sich in vielen Flechten,
das harte feste Skelett derselben bildend, so dafs man manche, nament-
lich *Variolaria communis* (*Porophora pertusa* M.), benutzen kann, um
Kleesäure daraus darzustellen, wiewohl ohne besondern Vortheil. Die
gepulverte Flechte wird nach *Braconnot* mit $\frac{1}{3}$ concentrirter Schwefel-
säure, die mit ihrem Gewichte Wasser verdünnt ist, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht,

kochend heifs von dem gebildeten Gyps getrennt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Die gewonnenen Kristalle sind kalkhaltig und können nur zur Darstellung von löslichen kleesauren Salzen benutzt werden. Die Unlöslichkeit des kleesauren Kalks im Wasser und Essigsäure, und seine Löslichkeit in Salpeter- und Salzsäure, unterscheidet ihn wesentlich von andern Niederschlägen; man benutzt diese Eigenschaften, indem man die kleesauren Alkalien als vortreffliche Mittel anwendet, um Kalk in Auflösungen zu entdecken, aus denen vorher alle sonst fällbaren und durch andere Mittel scheidbaren Metalloxide entfernt sind; namentlich dienen diese kleesauren Salze, um Kalk von Bittererde zu trennen, welche letztere lösliche kleesaure Doppelsalze bildet; der Kalk wird umgekehrt benutzt, um Kleesäure zu entdecken, doch ist hier zu beachten, dafs aus einer Auflösung, welche Chromoxid, Eisenoxid und Manganoxid enthält, die Kleesäure von Kalksalzen nur unvollständig gefällt wird.

Frisch niedergeschlagen ist der kleesaure Kalk ein blendend weisses, flockiges Pulver, unlöslich in Essigsäure, leichtlöslich in überschüssiger Salpeter- und Salzsäure; hinterlässt, ohne sich bemerkbar zu schwärzen, nach dem Glühen kohlen sauren Kalk, aus dessen Gewicht die Kleesäure oder der Kalk berechnet wird.

Kleesaure Bittererde, Zinkoxid und Manganoxidul haben eine dem Kalksalz analoge Zusammensetzung. *Kleesaurer Baryt* enthält \bar{O} , $BaO + aq$. Die Zusammensetzung dieser Salze ist aus der Untersuchung *Graham's* entnommen worden.

Kleesaures Chromoxid - Kali. \bar{O}_3 , $Cr_2 O_3 + 3\bar{O}$, $KO + 6aq$. — Entdeckt von *Gregory*. Man erhält dieses Salz durch Auflösung in der Wärme von 1 Th. saurem chromsaurem Kali, 2 Th. saurem kleesaurem Kali und 2 Th. kristallisirter Kleesäure in 1 Th. Wasser und Abdampfen, wo das Salz kristallisirt. Die Auflösung geht unter starker Kohlensäureentwicklung vor sich, indem ein Theil der Kleesäure beim Uebergang der Chromsäure in Chromoxid durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt wird. Die Kristalle dieses Salzes sind schwarz, bei durchfallendem Licht kornblumenblau, die Auflösung ist in reflectirtem Lichte grün, in durchfallendem roth; enthält 1 At. kleesaures Chromoxid, \bar{O}_3 , $Cr_2 O_3$, in Verbindung mit 3 At. kleesaurem Kali und 6 At. Wasser. Alkalien fällen aus seiner Auflösung nur einen Theil Chromoxid, und Kalksalze bringen darin nur einen sehr geringen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor.

Kohlenoxid und Chlor.

Chlorkohlenoxid. Formel: CO, Cl_2

1 At. Kohlenoxid	= 176,435
1 Aeq. = 2 At. Chlor	= 442,650
1 At. Chlorkohlenoxid	= 619,085

Synonyme. Phosgen. Chlorkohlensäure. Acidum chloroxycarbonicum.

Von *E. Davy* entdeckt. Gleiche Volumina wasserfreies Kohlenoxidgas und Chlorgas vereinigen sich miteinander im Sonnenlicht nach wenigen Minuten, im Tageslicht nach einigen Stunden, zu einer gasförmigen Verbindung von der Hälfte des Volumens ihrer Bestandtheile.

Eigenschaften. Farbloses Gas von erstickendem, unangenehmen Geruch, reizt die Augen zu heftigem Thränen, von 3,399 spec. Gewicht, löst sich in Wasser unter Zersetzung und Bildung von Kohlensäure und Salzsäure. Viele Metalle, darin erhitzt, entziehen ihm das Chlor unter Bildung von Chlormetallen und Zurücklassung des Kohlenoxidgases, bei Anwendung wasserfreien Zinkoxids entsteht Kohlensäure und Chlorzink. Phosphor und Schwefel lassen sich darin ohne Veränderung sublimiren. Zerlegt sich mit Alkohol auf eine eigenthümliche Weise, verbindet sich mit Ammoniak zu einem weissen, festen, kristallinischen Körper, der in der Hitze flüchtig und sublimirbar, an feuchter Luft zerfliefslich ist, ohne

Reaction auf Pflanzenfarben, von stechendem, salzigem Geschmack. Diese Verbindung wird beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxydgas mit wasserfreiem Ammoniakgas erhalten, wo sich 1 Vol. des ersteren mit 4 Vol. des anderen verbinden. Seine Zusammensetzung muſs mithin durch die Formel $\text{CO}, \text{Cl}_2 + \text{N}_4 \text{H}_{12}$ ausgedrückt werden. Das Chlorkohlenoxid kann als Kohlensäure betrachtet werden, worin 1 At. Sauerstoff ersetzt ist durch ein Aeq. Chlor. Beim Hinzutreten der Bestandtheile eines Atoms Wasser zerlegt es sich in 1 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Salzsäure. Dieselbe Zersetzung erfährt die Ammoniakverbindung, wenn sie mit starken Mineralsäuren zusammengebracht wird.

Kohlenoxid und Amid.

Oxamid. Formel: $\text{C}_2 \text{O}_2 + \text{N}_2 \text{H}_4$.

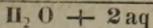
2 At. Kohlenoxid	= 352,870
1 Aeq. Amid	= 201,999
<hr/> 1 At. Oxamid	<hr/> = 554,869

Die Natur dieses Körpers wurde von *Dumas* zuerst erforscht; von *Bauhof* zuerst bei Einwirkung von Kleesäure auf Alkohol erhalten.

Bildet sich bei Destillation von Ammoniaksalzen mit kleeausen Salzen, oder von kleeausen Ammoniak, am reinsten durch Zersetzung des kleeausen Aethers (s. d.) mit wässrigem Ammoniak.

Die Eigenschaften des Oxamids sind: es stellt ein blendend weißes kristallinisches, in Weingeist, Aether und kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser wenig lösliches Pulver dar, geruch- und geschmacklos, wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert, durch concentrirte in der Wärme leicht in Kleesäure und Ammoniak. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser, Kohlenoxid, Blausäure, Cyansäure und Ammoniak, welche beide letzteren sich mit einander zu Harnstoff verbinden.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Oxamids mit der des kleeausen Ammoniaks, so ergibt sich eine Erklärung seiner Bildung und seiner Zersetzungen von selbst. Die Formel des kleeausen Ammoniaks ist $\text{C}_2 \text{N}_2 \text{H}_6 \text{O}_3 + 2 \text{aq}$. Zieht man davon ab die Bestandtheile des Oxamids $\text{C}_2 \text{N}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$ so bleibt übrig



Das Oxamid entsteht mithin aus diesem Salz, indem sich von den Bestandtheilen des wasserfreien kleeausen Ammoniaks 1 At. Wasser trennt. Der Oxaläther ist eine Verbindung von wasserfreier Kleesäure mit Aether; mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht wird diese Verbindung augenblicklich zerlegt, die Oxalsäure giebt 1 At. Sauerstoff ab an 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks, die zusammen Wasser bilden, was sich mit dem Aether zu Alkohol vereinigt; es bleibt auf der einen Seite Kohlenoxid $\text{C}_2 \text{O}_2$ und auf der andern Amid $\text{N}_2 \text{H}_4$, die sich zusammen zu Oxamid verbinden.

Wenn das Oxamid mit Alkalien, die sich mit der Kleesäure, oder mit Säuren, die sich mit dem Ammoniak zu verbinden vermögen, erwärmt wird, so tritt 1 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen, und es zerlegt sich in Kleesäure und Ammoniak. Dies geschieht selbst, wenn Oxamid mit Wasser, unter einem höheren Druck, einer Temperatur über 100° ausgesetzt wird. Die Zersetzungsweise des Oxamids mit Säuren ist deshalb merkwürdig, weil sie Licht zu verbreiten scheint über gewisse Veränderungen, welche viele organische Materien, namentlich Stärke, Holz und Rohrzucker, bei Einwirkung verdünnter oder starker Mineralsäuren erfahren. Eine sehr kleine Menge Oxalsäure z. B. reicht hin, um unendliche Mengen Oxamid in neutrales kleeauses Ammoniak zu zerlegen, in der Art, daß diese Oxalsäure nach der Verwandlung unverändert übrig bleibt; wäre das neue Produkt (kleeauses Ammoniak) durch Alkalien in diese Bestandtheile nicht zerlegbar, so würde man diese Art der Zersetzung zu den sog. katalytischen Wirkungen zählen müssen.

Kohlenoxid und Kalium.

Rhodizonsäure. Formel der hypothetisch wasserfreien Säure: C_7O_7 .

7 At. Kohlenstoff	=	535,045
7 At. Sauerstoff	=	700,000
<hr/>		
1 At. Rhodizonsäure	=	1235,045

Von *L. Gmelin* entdeckt, von *Heller* als eine eigenthümliche Säure nachgewiesen.

Wenn Kalium in einem Strom trocknen Kohlenoxidgas zum Schmelzen erhitzt wird, so wird das Gas in großer Menge absorbirt, das Kalium verflacht sich auf der Oberfläche der Glasröhre, wird grün, und zuletzt bleibt eine schwarze poröse Masse, welche warm an die Luft gebracht sich entzündet und mit Wasser übergossen sich mit heftiger Entwicklung eines brennbaren Gases auflöst; mit Wasser befeuchtet entzündet sie sich. Die Auflösung in Wasser ist roth und enthält rhodizonsaures Kali. In beträchtlicher Menge erhält man die Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxid als Nebenprodukt bei der Bereitung des Kaliums, wo sie sich aus dem sich dabei entwickelnden Gase in der Form eines grauen Pulvers absetzt, was leicht gesammelt werden kann. An feuchter Luft zieht dieses Pulver langsam, ohne sich zu entzünden, Wasser an und wird zu rhodizonsaurem Kali von scharlachrother Farbe; durch Behandlung desselben mit Alkohol, in dem es nicht löslich ist, kann ihm das freie Kali entzogen werden. Die Untersuchungen von *Heller* zeigen, dafs dieses Kalisalz eine eigenthümliche Säure enthält, welche nach den Analysen von *Thautow*, wenn man sich das Kali durch ein Aequivalent von Wasser ersetzt denkt, nach der Formel $C_7H_6O_{10}$ oder aus $C_7O_7 + 3aq$ zusammengesetzt ist, mithin aus Kohlenstoff und Sauerstoff im Verhältniß wie im Kohlenoxid in Verbindung mit 3 At. Wasser. Das Kalisalz ist nach der Formel $C_7O_7 + 3KO$, das Bleisalz nach der Formel $C_7O_7 + 3PbO$ zusammengesetzt. Bei der Abscheidung der Säure aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff wird sie zersetzt; mit ätherschwefelsaurem Kali verunreinigt erhält man sie bei Zersetzung des Kalisalzes mittelst einer Mischung von Schwefelsäure mit Weingeist, alle ihre Verbindungen sind roth gefärbt, im trocken Zustande oft grün metallisch glänzend.

Merkwürdig ist die Zersetzung des rhodizonsauren Kali's, wenn seine Auflösung im Wasser erhitzt wird; ohne Gasentwicklung verwandelt es sich hierbei in freies Kali, kleesaures Kali und in das Kalisalz einer neuen Säure, von *L. Gmelin*, dem Entdecker derselben, *Krokonsäure* genannt.

Krokonsäure.

Formel der hypothetisch wasserfreien Säure in dem Kalisalz: C_5O_4 .

Wahrscheinliche Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure: $C_5O_5H_2$.

5 At. Kohlenstoff	=	382,175
4 At. Sauerstoff	=	400,000
1 At. Wasser	=	112,480
<hr/>		
1 At. Krokonsäure	=	894,655

Die rothgelbe Auflösung des rhodizonsauren Kali's wird beim Erhitzen und Abdampfen pomeranzengelb, und setzt lange, sehr glänzende, gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali ab; aus der alkalischen Flüssigkeit kristallisirt zuletzt neutrales kleesaures Kali.

Zur Darstellung der Krokonsäure wird das Kalisalz in Wasser gelöst, mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt und abgedampft; aus dem trocknen gelben Rückstand zieht Wasser die reine Krokonsäure aus. Sie ist gelb, leicht kristallisirbar, schmeckt und reagirt stark sauer, in Wasser und Weingeist löslich; all ihre Salze sind gelb und, bis auf das Ammoniaksalz, im Weingeist unlöslich.

Krokonsaures Kali C_5O_4 , $KO + 2aq$ kristallisirt in langen, pomeranzengelben, 6 und 8seitigen Prismen, von salpeterartigem Geschmack;

ist neutral gegen Pflanzenfarben, verliert bei gelinder Wärme 15 p. c. = 2 At. Wasser und wird citrongelb; verglimmt beim Erhitzen, ohne brenzlichen Geruch, zu einem Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, unter Entweichung von Kohlenoxidgas und Kohlensäure; wird durch Chlor und Salpetersäure unter gelindem Aufbrausen und Bildung, nicht weiter untersuchter, besonderer kristallinischer Salze zersetzt.

Die Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxid enthält keine Rhodizonsäure; sie wird erst gebildet wenn die Kaliumverbindung mit Wasser zusammenkommt. Die Entwicklung eines wasserstoffreichen Gases beweist, daß das Kalium darin in nicht oxidiertem Zustande enthalten ist. Wenn man die Kaliumverbindung durch die Formel $C_7O_7 + 3K$ ausdrückt, so ist rhodizonsaures Kali $C_7O_7 + 3KO$, was durch Zerlegung von drei Atomen Wasser gebildet wurde. Die Zersetzung scheint übrigens nicht ganz so einfach zu seyn, da nach den Versuchen von E. Davy das freiwerdende Gas nicht reines Wasserstoffgas, sondern ein neues Gas ist, was sich durch seine Eigenschaft, sich mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich, unter Absatz von Kohle, zu entzünden, von den bekannten wesentlich unterscheidet.

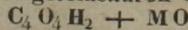
Rhodizonsaures Kali $C_7O_7 + 3KO$ enthält die Elemente von 1 At. kleeurem Kali $C_5O_3 + KO$, 1 At. krokonsaurem Kali $C_5O_3 + KO$ und von freiem Kali KO , was seine Zersetzung hinreichend erklärt.

Krokonsäure kann als eine Verbindung von Kohlenoxid mit Wasserstoff $C_5O_5 + H$ betrachtet werden, und steht in dieser Form einer andern merkwürdigen Säure sehr nahe, nemlich der Honigsteinsäure, die sich wie eine Verbindung eines ähnlichen Radikals mit Wasserstoff in allen ihren Verbindungen verhält.

Honigsteinsäure (*Acidum melliticum.*) Formel: $C_4O_4 + H_2$.

4 At. Kohlenstoff	= 305,74
3 At. Sauerstoff	= 300,00
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. Honigsteinsäure	= 718,22

Von Klaproth entdeckt. — Bildet in Verbindung mit Thonerde ein, sehr selten vorkommendes, Mineral den *Honigstein*. Die Honigsteinsäure läßt sich am besten, nach Wöhler, aus dem honigsteinsäuren Bleioxid durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure gewinnen. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein weißes, wenig kristallinisches, Pulver, was im Weingeist sich löst und daraus beim langsamen Verdampfen in sternförmig vereinigten Nadeln kristallisirt. Die wässerige Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Die trockne Honigsteinsäure wird beim Kochen mit Salpeter- und Schwefelsäure nicht verändert, beim Kochen mit Weingeist scheint sie damit eine eigenthümliche Verbindung einzugehen. Sie verbindet sich mit den Basen zu den *honigsteinsäuren Salzen*. Die Salze der Alkalien sind löslich und kristallisirbar, die der andern Metalloxyde schwer- oder unlöslich. Die allgemeine Formel der bei 100° getrockneten honigsteinsäuren Salze ist:



Beim Erhitzen für sich werden sie zerstört. Das Silbersalz erleidet vorher eine besondere Veränderung. Auf 180° erwärmt trennt sich von diesem Salz 1 At. Wasser, und seine Zusammensetzung ist alsdann C_4O_4Ag . Da die Silbersalze bei 100° getrocknet kein Wasser zurückbehalten, so ist es ausserordentlich wahrscheinlich, daß der Wasserstoff der Säure sich bei dieser Temperatur mit dem Sauerstoff des Silberoxyds zu Wasser verbindet, so daß es in eine Verbindung von Silber mit Kohlenoxid C_4O_4 übergeht, welches letztere demnach die Stelle von Chlor oder eines andern Salzbuilders vertritt. Man kann daraus durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure unveränderte Honigsteinsäure wieder gewinnen.

Man kann übrigens auch das Silbersalz bei dieser Temperatur als eine Verbindung von Silberoxid AgO mit einer Säure C_4O_3 betrachten, die also von der Kleesäure darin verschieden ist, daß sie doppelt soviel Kohlenstoff enthält.

Honigsteinsaures Ammoniak, $\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_6$, erhält man durch Digestion von Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak, wobei sich dieses Salz auflöst unter Zurücklassung von Thonerdehydrat; es kristallisirt in zweierlei Formen, wahrscheinlich bedingt durch einen ungleichen Wassergehalt. Beide haben als Grundform ein rhombisches Octaeder. Die Kristalle sind groß, glänzend durchsichtig, sie werden an der Luft undurchsichtig milchweifs. Liefert bei der trocknen Destillation blausaures Ammoniak und ein smaragdgrünes Sublimat.

Honigsteinsaures Bleioxid, $\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_2 + \text{PbO}$, entsteht durch Vermischen von Honigsteinsäure mit essigsäurem Bleioxid, oder honigsteinsaurem Ammoniak mit einem Bleisalz; voluminöser, weißer Niederschlag wird beim Auswaschen und Trocknen zu einem schweren kristallinen Pulver.

Honigsteinsäure Thonerde, $3\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Der natürlich vorkommende Honigstein findet sich in einem Braunkohlenlager in Sachsen, auf Braunkohle aufgewachsen, in durchsichtigen honiggelben Octaedern. Ist unlöslich in kaltem, zersetzbar in heißem Wasser; enthält 14,5 p. Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure und 44,1 Wasser (*Wöhler*), mithin 3 At. Säure, 1 At. Thonerde und 18 At. Wasser.

II) Cyan. Symb. Cy. Formel: C_2N_2 . (S. 323.)

Das Cyan verbindet sich als zusammengesetztes Radikal mit Sauerstoff, Wasserstoff und den meisten andern Metalloiden und Metallen; viele dieser Verbindungen sind den Haloidsalzen ähnlich, andere besitzen hingegen einen durchaus verschiedenen Charakter; als zusammengesetzter Körper gehen aus ihm eine große Reihe anderer Verbindungen hervor, welche in dem Folgenden abgehandelt werden sollen. Die Entdeckung des Cyans und seiner chemischen Natur von *Gay-Lussac* ist unter allen die folgenreichste für die organische Chemie gewesen.

Cyan und Sauerstoff.

a) *Cyansäure*. Formel: $\text{Cy}_2\text{O} + \text{aq}$.

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Sauerstoff	= 100,00
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	<hr/>
1 At. Cyansäurehydrat	= 542,39

Von *Wöhler* entdeckt. Bildet sich, wenn Cyan über glühendes kohlen-saures Kali oder in wäßrige Alkalien geleitet wird; beim Glühen von Cyanverbindungen an der Luft, oder mit Salpeter, oder mit Braunstein, ferner beim Schmelzen von Melam, Ammelin, Melamin, Ammelid mit Kalihydrat; ist eins der häufigsten Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen. Im wasserfreien Zustande ist sie nicht bekannt.

Cyansäurehydrat. Darstellung. Getrocknete Cyanursäure wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, sie verwandelt sich hierbei in Cyansäurehydrat, was in einer mit Eis wohl abgekühlten Vorlage aufgefangen wird.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, der stärksten Essig- oder Ameisensäure ähnlichen Geruch, sehr flüchtig, verursacht auf die Haut gebracht unter heftigen Schmerzen Brandblasen. Mit Wasser leicht mischbar. Zerlegt sich kurze Zeit nach ihrer Darstellung in einen weissen, festen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung (Cyanamid) unter heftiger Wärmeentwicklung; ihre wäßrige Auflösung röthet stark die blauen Pflanzenfarben, sie zerlegt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in einigen Augenblicken in doppeltkohlen-saures Ammoniak.