

Zweite Abtheilung.

Von der Zerstörung der Pflanzenstoffe *).

[Es giebt hauptsächlich vier Wege, auf welchen die Pflanzenstoffe zerstört werden; einmal durch die Einwirkung energischer chemischer Potenzen, wobei die einwirkenden Stoffe mehr oder weniger in den Zersetzungsprocess selbst eingehen — chemische Zerstörung im engeren Sinne; oder durch eine solche Einwirkung eines andern Stoffes, wobei dieser selbst sich gar nicht verändert, sondern nur durch seine Anwesenheit die Zersetzung zu bestimmen scheint — katalytische Zerstörung, wozu vielleicht eigentlich auch die geistige Gährung gehört; oder durch ein freiwilliges Befolgen jenes den nicht mehr lebenden organischen Körpern inwohnenden Bestrebens, einfachern Verwandtschaften unter den gegebenen äussern Einflüssen zu folgen — freiwillige Zerstörung, wozu alle Arten der sauren Gährung und der Fäulniss gehören, aber auch der Analogie halber und da die Wirkungsart des dabei nöthigen andern Stoffes noch nicht gehörig erörtert ist, die geistige Gährung gerechnet zu werden pflegt; oder endlich durch gewaltsame Einwirkung der Hitze, bei Gegenwart von Luft — Verbrennung, oder ohne diese — trockne Destillation. Da die Produkte der ersten beiden Arten der Zerstörung meist sehr speciell nach den zerstörten Stoffen verschieden sind, haben wir dieselben bereits grösstentheils in der vorhergegangenen Abtheilung mit abgehandelt und es wird daher hier nur ein ganz allgemeiner Rückblick erforderlich sein.

*) Wir haben zwar in der Einleitung des Werkes S. 10 angegeben, dass die hier zu betrachtenden Processe wie bei THOMSON in zwei besonderen Abtheilungen betrachtet werden sollten, indessen bilden diese Abtheilungen wohl besser nur Abschnitte einer und derselben Abtheilung.
Ann. des Uebers.

Erster Abschnitt.

Von der Zerstörung durch chemische Potenzen.

Hier haben wir nun zu unterscheiden die Wirkung der sogenannten Salzbilder, der Säuren, der Alkalien und der Salze.

Die Salzbilder wirken im Allgemeinen vorzüglich durch ihre Neigung sich mit Wasserstoff zu verbinden; es entsteht daher eine Wasserstoffsäure, und eine Verbindung, welche entweder nur weniger Wasserstoff enthält, wie die ursprüngliche, oder welche statt des verlorenen Wasserstoffs eine entsprechende Menge des Salzbilders aufgenommen hat, oder endlich, welche noch obenein die gebildete Wasserstoffsäure zurückhält. Hierbei kommt also das in der Einleitung erwähnte Substitutionsgesetz in Anwendung. Ist jedoch gleichzeitig Wasser vorhanden, so wird die Zerstörung in der Regel dadurch bewirkt, dass das Wasser zerlegt, Salzsäure gebildet wird und der freigewordene Sauerstoff den organischen Körper oxydirt. Diese letztere Art des Processes, worauf namentlich die Bleichung der Farbstoffe beruht, geht meist weniger energisch vor sich, als die oft sehr stürmische Einwirkung der wasserfreien Salzbilder. — Beispiele zu diesen Sätzen finden sich fast auf jeder Seite der vorigen Abtheilung.

Die Säuren wirken auf mehrfache Weise zersetzend auf organische Körper. Unter ihnen sind hauptsächlich diejenigen in ihren Wirkungen bemerkenswerth, welche entweder eine Oxydation des organischen Stoffs zu bewirken im Stande sind, oder welche den organischen Körpern Wasser entziehen vermöge ihrer bedeutenden Verwandtschaft zu dem letzteren. Unter den Säuren der ersten Art ist die Salpetersäure am meisten in der vorliegenden Beziehung bekannt, fast gar nicht die Chlorsäure, Jodsäure, Uebermangansäure u. s. w. Selbst die Salze der meisten dieser Säuren bewirken, mit einem organischen Körper erhitzt, eine Verpuffung, deren Folge eine Oxydation aller Elemente des zerstörten Körpers ist; die Produkte sind dann hauptsächlich Wasser und Kohlensäure, doch treten je nach dem Verhältniss der Elemente, des Sauerstoffgehalts der anwesenden Säure und der Zusammensetzung dieser letztern, welche dabei natürlich ebenfalls zersetzt wird, auch andere Gasarten auf. Auf nassem Wege wirken diese Säuren allmählicher, doch sind die Vorgänge nur bei der Salpetersäure näher untersucht. Das Resultat einer chemischen Einwirkung der Salpetersäure kann aber ein dreifaches sein; erstes kann die Säure auf ihre eignen Kosten den vorliegenden Stoff oxydiren, ohne sich mit dem Produkte selbst zu verbinden das Resultat solcher Einwirkung ist allemal Entwicklung von salpetriger Säure

oder Stickstoffoxyd, Bildung von Wasser und einer organischen Säure; die gebildete Säure ist in den meisten Fällen Oxalsäure, Zuckersäure, meist auch Kohlensäure, doch kommen für besondere Stoffe auch andere Säuren vor, theils nur als Uebergangsstufen zu Oxalsäure, theils als wirkliche Endprodukte; solche Säuren sind die Schleimsäure, die Korksäure, die Kampfersäure, die Elaidinsäure u. s. f. Zweitens kann die Säure den Stoff selbst zersetzen, sich aber mit dem Produkte selbst verbinden; eine solche salpetersaure Verbindung ist das Xyloidin nach PELOUZE. Drittens endlich kann in das Zersetzungsprodukt ausser dem Sauerstoff der Salpetersäure auch noch der Stickstoff ganz oder zum Theil eingehen und daraus ein Körper gebildet werden, in welchem, wenn er sauer ist, wohl eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs als vorhanden angenommen werden kann, z. B. Indigsäure, Pikrinsalpetersäure u. s. w. Zweifelhafte ist die Constitution dieser stickstoffigen Produkte, wenn sie entweder indifferent, oder doch sehr schwach negativ sind — wie z. B. die künstlichen Bitterstoffe und Gerbstoffe, harz- und talgartigen Substanzen, welche aus vielen organischen Körpern durch Salpetersäure entstehen und welche noch sehr der Untersuchung bedürfen. Als Endprodukte treten auch hier oft huminartige Stoffe auf, was als natürliche Folge der Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser und des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, wodurch sich am Ende jeder Körper auf eine huminartige Zusammensetzung zurückführen lässt, angesehen werden muss. — Anders wirkt die Schwefelsäure und die andern stark wasserentziehenden Säuren. Hier ist im Allgemeinen eine Tendenz zu Entziehung der Wasserbestandtheile und Blosslegung des Kohlenstoffs vorherrschend, wovon die gewöhnlich durch concentrirte Schwefelsäure entstehende Färbung der organischen Körper abhängt. In den meisten Fällen geht diese allmähliche Ueberführung in kohlenstoffreichere, der Gerbsäure und dem Humin mehr oder minder ähnliche Verbindungen ohne eine andere Veränderung der Säure selbst vor sich, und kann dann gewissermaassen noch katalytisch genannt werden, obgleich der Verwandtschaftsgrad zum Wasser im Spiele ist. Die allgemeinsten Produkte dieser Einwirkung sind Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnisse enthalten, z. B. Traubenzucker, Humin. Manchen organischen Säuren, z. B. der Gallussäure, Weinsäure, den fetten Säuren, entzieht die Schwefelsäure wesentliches Wasser und verwandelt sie dadurch in andere Säuren. Selten verbindet sich die Schwefelsäure unmittelbar mit dem entstandenen Produkte, wie bei der Zuckerschwefelsäure und Holzschwefelsäure wahrscheinlich ist; häufiger dagegen wird die Säure selbst bei dieser Verbindung zum Theil desoxydirt und geht dann als Unterschwefelsäure in die Verbindung ein, worüber der Abschnitt von den zusammengesetzten Säuren zu vergleichen ist. Wird concentrirte Schwefelsäure mit den organischen Körpern erhitzt, so geht die

Einwirkung über die angegebene Grenze hinaus, die Schwefelsäure wird desoxydirt, es entwickelt sich schweflige Säure, und es bilden sich mannichfache, sämmtlich kohlenstoffreiche, schwarz oder braun gefärbte und dem Gerbstoff in mehreren Beziehungen ähnliche Produkte. — Die Wasserstoffsäuren, namentlich Salzsäure, bewirken in der Regel keine eigentlich chemische Zerstörung der Pflanzenstoffe, sie verbinden sich entweder direct mit denselben, oder wirken nur katalytisch.

Die Basen haben keine hieher gehörende Einwirkung auf die organischen Körper, da ihre eigene Zusammensetzung nie dabei afficirt wird. Sie verbinden sich mit den organischen Körpern oder sie bewirken bei sehr energischer Wirkung die Bildung einer Säure (meist Oxalsäure) auf katalytischem Wege, mit der sie sich dann verbinden. Nur die leicht reducirbaren Oxyde werden durch Erhitzung mit organischen Körpern unter gleichzeitiger Oxydation der letztern zerlegt.

Salze wirken im Allgemeinen nicht zerstörend, im Gegentheil — oft durch Verbindung der organischen Substanz — conservirend. Die Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde werden von vielen Pflanzsubstanzen auf nassem Wege theilweise oder vollständig reducirt, wobei ohne Zweifel jene organischen Körper oxydirt werden müssen. — Eigentlich nicht hieher gehört die Einwirkung sauerstoffentwickelnder Gemische (Schwefelsäure mit Braunstein oder chlorsaurem Kali) auf Pflanzenstoffe. Die allgemeinen Produkte solcher Behandlung sind Kohlensäure, Ameisensäure, oft Essigsäure; indessen kommen auch hier zuweilen eigenthümliche Produkte vor, wie z. B. aus dem Salicin die salicylige Säure ETLING's, deren Bildung auf diesem Wege am meisten dafür spricht, sie als Sauerstoffsäure anzusehen.]

Zweiter Abschnitt.

Zerstörung durch Katalyse.

[Katalyse nennt BERZELIUS jede Einwirkung eines Körpers auf den andern, wobei der eine eine Zersetzung erleidet, die er ohne die Anwesenheit des andern gar nicht erlitten haben würde, wozu der andere aber keineswegs vermöge seiner chemischen Zusammensetzung, sondern, wie es scheint, nur durch seine Gegenwart, durch den Contact, mitwirkt. Es ist natürlich, dass mit Annahme des Wortes Katalyse nur ein allgemeiner Ausdruck für eine Erscheinung gegeben ist, deren Erklärung uns nicht gelingen will. Indessen sind doch die verschiedenen Erscheinungen, welche hieher gehören, nicht alle von der Art, dass sie gar keinen Weg zur Erklärung andeuteten. In den meisten Fällen unterscheiden sich die Produkte der Kata-

lyse von dem ursprünglichen Körper nur durch ein *minus* oder *plus* von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse der Wasserbildung — abgesehen von der möglichen Abänderung in der innern Anordnung der Atome. Hier scheint also die Verwandtschaft des katalysirenden Körpers zum Wasser, überhaupt sein Verhältniss zu diesem, von grosser Wichtigkeit zu sein. Hieher gehören alle Fälle von künstlicher Bildung des Traubenzuckers, des Gummi, des Humins durch Säuren und Alkalien. Die Zerlegung der Stärke durch Diastase ist in Bezug auf den Antheil der letztern noch nicht genau genug untersucht. In andern Fällen wirkt offenbar die Verwandtschaft des katalysirenden Körpers zu den neuen Produkten eben so, wie z. B. die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Zinkoxyd bei der Wasserzerlegung. Hieher gehört die fast allgemeine Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen der organischen Körper mit Kalihydrat. Auch die von WINKLER beobachteten Erscheinungen beim Schmelzen von Lycopodium, Strychnin, Morphin, Chinin, Piperin mit Kalihydrat gehören wohl hieher; man erhält nämlich dabei unter Ammoniakentwicklung braune Massen, welche widrig riechen, sich in Wasser lösen, und aus denen durch Säuren eine gelbbraune, fettähnliche, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche, mit Basen rothbraune, nicht krystallisirbare Salze gebende Säure erhalten wird. Nicht weniger muss die Aetherbildung, von welcher alsbald die Rede sein wird, hieher gerechnet werden, da sie auf Bildung der Aetherschwefelsäure beruht. — Von ganz eigenthümlicher Art ist die Wirkung des Ferments bei der alkoholischen Gährung, es lässt sich daher auch nicht bestimmen, ob sie wirklich katalytisch sei; mehr hierüber in dem sogleich folgenden Abschnitte.]

Dritter Abschnitt.

Von der Gährung und Fäulniss und deren Produkten.

Die organischen Körper zeichnen sich von den anorganischen sehr durch ihr Bestreben aus, ihre Zusammensetzung freiwillig zu verändern, wenn sie, dem Kreise des Lebens entrissen, den äussern Einflüssen blossgestellt werden. Diese Eigenschaft, welche eine nothwendige Folge der complicirteren Zusammensetzung und schwächeren Verwandtschaft ist, wird bei animalischen Stoffen in noch höherem Grade beobachtet, als bei vegetabilischen. Sie hat ihren Grund in dem fortwährenden Bestreben der zu zusammengesetzten Radikalen vereinigten Elemente, einfachern und somit stärkeren Verwandtschaften zu folgen, und es bedarf nur der Aufhebung des Lebens und der Einwirkung gewisser äusserer Bedingungen, damit dieses

Bestreben siege und ein Zerfallen des organischen Körpers hervorrufe. Fast allgemeine Bedingungen der Art sind: Gegenwart von Luft, hinreichende Wassermenge und eine Temperatur über 0°; vollständige Austrocknung, Aufbewahrung im luftleeren Raume, Erkältung zum Gefrieren sichern fast alle Pflanzenstoffe völlig vor der freiwilligen Zerstörung. Sehen wir nun ab von den lediglich auf einer Oxydation oder ähnlichen einfachen chemischen Veränderung abhängenden Umwandlungen der organischen Körper an der Luft wie z. B. der Verharzung der Oele, der Gallussäurebildung u. s. w., welche auch eigentlich keine Zerstörungen sind, so müssen wir zweierlei Arten hieher gehöriger Prozesse unterscheiden. Bei der einen Art ist ausser den rein atmosphärischen Einflüssen noch die Gegenwart eines erregenden Körpers nöthig, wodurch sich diese Prozesse den katalytischen unmittelbar anschliessen. Die Hauptprodukte dieser Art der Zersetzung haben noch alle Eigenschaften organischer Stoffe. Bei der andern Art ist ein solcher Erreger nicht nöthig und man beobachtet hier ein viel directeres Uebergehen in die kohlenstoffreichen huminartigen Endprodukte. Wir benennen jene Art der Zersetzung im Allgemeinen mit dem Namen der Gährung, diese mit dem Namen der Fäulniss, obgleich man im praktischen Leben bei der letztern den widrigen Geruch der gasförmigen Produkte, bei der erstern die technische Anwendbarkeit der hervorgehenden Stoffe als wesentlich ansieht.

Capitel I.

Von der Gährung.

[Nach dem oben angegebenen Begriffe der Gährung würde man füglich auch die Veränderung des Stärkmehls durch Diastase unter die Gährungen als Zuckergährung rechnen können. In der Regel begreift man jedoch darunter nur die geistige Gährung und die Essiggährung; unter gewissen besondern Umständen treten die Modificationen der schleimigen Gährung und Brodghährung ein.

1) Von der Weingährung (geistige, alkoholische Gährung, *fermentatio vinosa, fermentation vineuse, alcoolique, vinous fermentation*) überhaupt.

Unter Weingährung versteht man denjenigen Process, durch welchen Rohrzucker und Traubenzucker in Alkohol übergeführt wird. Bedingungen derselben sind ausser der Gegenwart gährungsfähigen Zuckers *) die Gegen-

*) Welcher zuweilen selbst vorher erst durch die Einwirkung der Diastase auf Stärkmehl erzeugt wird, wie bei der Bier-, Branntwein- und Brodbereitung.

wart von Ferment, der freie Zutritt der Luft, eine Temperatur von nicht unter 10° und nicht über 30° , und endlich eine wenigstens das vierfache des vorhandenen Zuckers betragende Menge von Wasser — die jedoch auch nicht zu gross sein darf. Die letztern Bedingungen haben etwas weitere Grenzen und es kann daher eine unvollkommene Weingährung wohl auch bei theilweiser Nichtbeobachtung derselben Statt finden — ohne Ferment ist aber absolut keine Gährung möglich. Eine absolut reine, vor Staub geschützte Zuckerlösung gährt nicht. Dagegen gähren alle zuckerhaltigen Pflanzensäfte an der Luft *) von selbst; sie müssen also schon Ferment enthalten. Dieses Ferment (Hefe), über dessen eigentliche Natur später die Rede sein wird, kann nun entweder in der Flüssigkeit schon fertig gebildet vorhanden sein, oder sich durch Einwirkung der Luft auf einen andern Stoff, der aber nothwendig stickstoffhaltig sein muss, bilden. Die hierzu tauglichen stickstoffhaltigen Substanzen sind namentlich alle im zehnten Capitel der ersten Abtheilung aufgeführten, besonders der rohe Kleber; dass auch thierische Substanzen ähnlich wirken können, ist nicht zweifelhaft. Nach BRACONNOT'S Meinung soll indess zu Bildung von Ferment aus Kleber die gleichzeitige Gegenwart von Pectin, welches für sich aber keineswegs Gährung erregt, nöthig sein. Freilich enthält wohl jeder zuckerhaltige Pflanzensaft auch Pectin neben Pflanzeneiweiss oder Kleber und andererseits ist es richtig, dass eine ganz reine Zuckerlösung nur durch fertiges Ferment, welches dabei nur zerstört — nicht wie bei der Gährung der Pflanzensäfte wiedererzeugt — wird, in Gährung versetzt werden kann.

Wenn man einen zuckerhaltigen Pflanzensaft in die geeigneten Gährungsbedingungen versetzt, d. h. in einem leicht bedeckten Gefässe bei $20 - 24^{\circ}$ hinstellt, so zeigt sich unter schwacher Gasentwicklung eine Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Ferment und darauf tritt eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure unter Erwärmung der Flüssigkeit ein; die Fermenttheile werden dadurch zum Theil als Schaum in die Höhe gerissen. Nach beendigter Zerstörung des Zuckers hört die Gasentwicklung auf und es setzt sich ein Niederschlag zu Boden, welcher Hefe genannt wird. Derselbe besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von wirksamem und unwirksamem Ferment. Durch Abfiltrirung des anfänglich ausgeschiedenen Ferments kann man augenblicklich die Gährung unterbrechen, es ist also gewiss, dass die Bildung von Ferment der erste Act der Gährung ist; wie diese Bildung geschehe, wissen wir nicht, doch scheint der Sauerstoff der Atmosphäre dabei zu concurriren. Der zweite Act ist die Bildung des Weingeists; es werden dabei andere Produkte nicht beobachtet, als Kohlensäure, welche

*) So lange der Pflanzentheil unverletzt ist, natürlich nicht, wegen der abgehaltenen Luft. Ann. d. Uebers.

gasförmig entweicht, und Alkohol. Doch wird bei einer jeden geistigen Gährung, die nicht mit reiner Zuckerlösung geschieht, auch die Bildung eines besonders riechenden Stoffes wahrgenommen, welcher seinen Ursprung von andern Saftbestandtheilen zu haben scheint. Wir haben also als Produkte der Gährung zu betrachten den Weingeist, das Fuselöl und die Hefe. Wir beginnen bei der letztern, da sich bei ihr über das Wesen der Gährung Einiges wird sagen lassen.

2) Ferment (Hefe, *fermentum*, *ferment*, *yest*).

Aus den Erscheinungen bei der Gährung ist ersichtlich, dass sich das Ferment erst im Anfange der Gährung entwickelt, wenn es nicht bereits fertig zugesetzt war. Diese freiwillige Bildung des Ferments ist aber nur möglich, wenn stickstoffige Substanzen anwesend und der Zutritt sauerstoffhaltiger Luft gestattet ist. Am schnellsten bildet sich Ferment, aus den indifferenten stickstoffhaltigen Pflanzensubstanzen ohne Unterschied. Weit schwieriger aus Thierstoffen, doch scheint durch die Versuche von COLIN die Möglichkeit auch mit animalischen Substanzen Gährung zu erregen, dargethan. Nach Beobachtungen von DÖBBEREINER und HENRY scheint Kohlensäure die Entwicklung des Ferments eben so zu begünstigen, als atmosphärische Luft. Ist fertig gebildetes Ferment zugesetzt worden, so beginnt die Gährung natürlich schneller, aber auch die Bildung neuen Fermentes findet geschwinder Statt, und der durch die Gährung erzeugte Niederschlag von wirksamer Hefe beträgt weit mehr, als die ursprünglich zugesetzte. Zu dieser Reproduction der Hefe scheint jedoch die Gegenwart von Hefe und Zucker allein nicht hinzureichen, da bei einer Gährung reiner Zuckerlösung mit Hefe letztere zwar scheinbar unvermindert niedergeschlagen wird, aber doch ihre Wirksamkeit verloren hat, vorausgesetzt, dass der Zucker im Ueberschuss vorhanden war. Unter gewissen Umständen kann, selbst bei Anwesenheit von Kleber, die Gährung doch erst nach Zusatz von Hefe beginnen, wie z. B. bei Bereitung der gegohrenen Getränke aus Malz, wo durch das Malzen der Kleber so weit verändert zu sein scheint, dass er an sich nicht in Hefe übergehen kann. Vielleicht spricht diess auch für BRACONNOR'S Ansicht, dass freiwillige Hefebildung auch die Gegenwart von Pectin bedinge. Aus diesen Beobachtungen geht nun folgendes hervor: Das Ferment kann während der Gährung von selbst entstehen; es vermag sich aber durch Einwirkung auf andere stickstoffige Substanzen zu regeneriren; es wird selbst durch den Process der Gährung zerstört. Dieses letztere ist die Ursache, dass von reinem Ferment $1\frac{1}{2}$ Theile nicht mehr als 100 Theile Zucker zu zersetzen vermögen und dass bei Anwendung einer reinen Zuckerlösung im Ueberschusse der Hefeabsatz keine gährungserregende Kraft

mehr hat. Das Produkt dieser Zersetzung ist jedenfalls das von DÖBEREINER unzweifelhaft in den gegohrnen Flüssigkeiten spurweise nachgewiesene Ammoniak. In der That enthält auch zerstörtes Ferment, welches sich auch mikroskopisch von dem frischen durch den Mangel einer regelmässigen Structur unterscheidet, keinen Stickstoff mehr. Für die Beurtheilung des Ferments ist es nun sehr interessant zu wissen, welche Einflüsse die Kraft desselben zu vernichten (daher also theils die Hefe für sich unwirksam zu machen oder die bereits angefangene Gährung zu unterbrechen) im Stande sind. Dahin gehören nun: Vollständige Wasserentziehung durch erhöhte Temperatur *), längeres Kochen, Erkältung unter 0°, Zusatz von starkem Alkohol, von freien Säuren, Sublimat, arseniger Säure, Chlorkalk, ätherischen Senfölen u. s. w. Vorübergehende Unterbrechungen der Gährung ohne völlige Vernichtung der Fermentationskraft hat man beobachtet durch mehrere ätherische Oele durch einige Narcotica, besonders Solanin.

Die Hefe, wie sie sich z. B. bei der Gährung der Würze absetzt und durch Reinigung mit Wasser erhalten wird, erscheint als ein graugelbes, zartes, aus lauter Kügelchen bestehendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser und Alkohol unlöslich. Sie fault an feuchter Luft leicht und verhält sich übrigens chemisch dem Pflanzenleim ganz gleich. Beim Trocknen verliert sie viel Wasser, wird braungelb und hornartig. Ihre charakteristische Eigenschaft ist die gährungserregende und nur aus der Anwesenheit der letztern eigentlich die Integrität der Hefe zu beurtheilen. Auf andere organische Substanzen, als den Zucker scheint die Hefe gar nicht zu wirken. Worin aber eigentlich die gährungserregende Wirkung der Hefe bestehe, ist noch nicht ermittelt, da man das Resultat des Processes nur in Bezug auf den Zucker, nicht aber auf die Hefe genau kennt.

Mikroskopische Beobachtungen von CAGNIARD LATOUR, KUETZING, TURPIN und SCHWANN haben unzweifelhaft dargethan, dass die Hefe aus lebenden, pilzähnlichen Vegetationen besteht; und man wird in den bisher angeführten Erscheinungen manche Bestätigung dieser Ansicht, welche die Zerlegung des Zuckers als Folge lebendiger Thätigkeit darstellt, auffinden. BERZELIUS, der aber freilich weder Physiolog noch mikroskopischer Beobachter ist, spricht der ganzen Ansicht a priori alle Gültigkeit ab und nennt sie eine wissenschaftlich-poëtische Fiction. Indessen ist an den Beobachtungen selbst, deren specielle Anführung nicht hierher gehört, gar nicht zu zweifeln,

*) Wasserentziehung, so weit dieselbe durch Pressung bei mässiger Wärme möglich ist, verträgt die Hefe sehr gut, und ein schnelles Trocknen derselben (nach HUENEFELD im Gemenge mit Kohlenpulver) ist überhaupt das beste Mittel zu Conservation der Hefe.

und die Frage nur noch, auf welche Weise die in der That aus Pilzen bestehende, sich pilzartig vermehrende und pilzartig lebende Hefe die Gährung vermittele. Geschahre diess durch den Lebensprocess der Pilze selbst, so würde die Bildung der Kohlensäure und des Weingeists stets nur an der Oberfläche jener Statt finden können und einige Versuche SCHWANN's, welcher eine Zuckerlösung mit Lackmustinctur färbte, um den Ort der Kohlensäureentwicklung durch die Röthung zu bemerken, sprechen in Verein mit der alltäglichen Erfahrung dafür. Es ist indessen unmöglich, eine Zuckerlösung durch Lackmustinctur mit einer für mikroskopische Beobachtung völlig zureichenden Intensität zu färben, ohne das Gahrungsvermogen zu vernichten.

Es versteht sich von selbst, dass die Hefe, wie sie als Produkt im Grossen ausgeführter Prozesse erhalten wird, nur ein Gemenge von eigentlichem Ferment mit mannichfachen andern aus der Flüssigkeit abgesetzten Stoffen und daher auch von sehr verschiedener Kraft ist. Wir werden später wieder darauf zururckkommen.

3) Weingeistige Flüssigkeit im Allgemeinen.

In der Flüssigkeit, welche nach vollendeter Gährung von dem Hefeniederschlage abgesondert wird, finden sich nun die nicht gasförmigen Produkte der Gährung aufgelöst, während die Kohlensäure grösstentheils während der Gährung entwichen ist und dabei allerdings mechanisch einen kleinen Theil des Weingeistes mit sich fortgerissen hat. Bei Anwendung einer reinen Zuckerlösung kann man füglich Weingeist und Kohlensäure als die einzigen Produkte der Zerlegung des Zuckers ansehen, welche dann einfach darin besteht, dass ein Atom wasserfreier Rohrzucker 2 At. Wasser aufnimmt und 4 At. Kohlensäure abgiebt. Denn $C_{12}H_{20}O_{10} + H_4O_2 = C_4O_8 = 2 C_4H_{12}O_2$ — was die allgemein als richtig befundene Formel des wasserfreien Weingeistes ist. Da nun aber Rohrzucker + 2 At. Wasser = Traubenzucker ist, so ist es wahrscheinlich, wie wir schon erwähnt haben und wie auch durch die Beobachtungen von der Anwesenheit des Traubenzuckers in unvollständig gegohrnen Flüssigkeiten wahrscheinlich gemacht wird, dass Rohrzucker bei der Gährung in der That allemal in Traubenzucker übergehe. Dieser letztere wird durch blosse Abgabe von Kohlensäure zu Alkohol. Indessen scheint doch auch in ganz reiner Zuckerlösung der Process nicht ganz so einfach zu sein. Nach THENARD erzeugen sich allemal circa 4 p. C. eines in Wasser löslichen, stickstofffreien Extracts — vielleicht Gummi als Zwischenstufe des Uebergangs vom Rohrzucker zu Traubenzucker; vielleicht auch nur Resultat von Verunreinigungen der angewendeten Hefe. Der erzeugte wasserfreie Weingeist beträgt nach DÖBEREINER 51,4 p. C. des angewendeten krystallisirten Rohrzuckers, die Kohlensäure 48,6 p. C. Diese Bestimmungen

sind wichtig, da es eine der vorzüglichsten analytischen Verfahrungsweisen für Bestimmung des Zuckergehaltes einer Flüssigkeit ist, dieselbe gähren zu lassen und aus der Menge der entwickelten Kohlensäure den Zucker zu berechnen. In der durch Gährung einer reinen Zuckerlösung erhaltenen Flüssigkeit ist der Weingeist nur mit Wasser verdünnt und kann daraus auf die später anzugebende Weise wasserfrei erhalten werden. Ganz anders ist es, wenn ein natürlicher Pflanzensaft, wie z. B. der Most, oder eine ähnliche, künstlich bereitete Flüssigkeit, wie z. B. die Maische beim Branntweibrennen und die Würze beim Bierbrauen in Gährung geräth oder versetzt wird. Hier sind in der Flüssigkeit ausser dem Weingeist (und dem unzerstört gebliebenen Zucker) noch alle in der Flüssigkeit enthalten gewesenen und nicht etwa unlöslich gewordenen Stoffe enthalten, welche von der Gährung nicht afficirt werden. So im Wein Extractivstoff, Farbstoff, Pflanzensäuren und verschiedene Salze, im Bier, welches eigentlich das Produkt der Gährung eines mit Gerstenmalz bereiteten Dextrinsyrups ist, Extractivstoff, Farbstoff und Gummi. Die Anwesenheit der fremden Stoffe bedingt auch eine mehr oder weniger vollständige Zurückhaltung eines Theils der Kohlensäure in der Flüssigkeit, so wie ein zeitigeres Aufhören der energischen Gährungsperiode, welcher dann allemal eine lange anhaltende langsame Zersetzung des noch restirenden Zuckers — die Nachgährung — folgt, deren gasförmige Produkte man nur künstlich in der Flüssigkeit zurückzuhalten braucht, um die sehr kohlen-säurereichen moussirenden Getränke zu erhalten. Da indessen von allen diesen Stoffen nur der Weingeist und das Wasser flüchtig sind, so würde man ohne Zweifel durch Destillation dieser gegohrnen Flüssigkeiten unmittelbar einen eben so reinen wässerigen Weingeist erhalten können, wie durch Gährung reinen Zuckers, wenn nicht in allen gegohrnen Flüssigkeiten der erwähnten Art noch ein flüchtiger Stoff vorhanden wäre, welchen man wegen seines im isolirten Zustande meist unangenehmen Geruches Fusel zu nennen pflegt. Der, oft auch, wie z. B. beim Weine, angenehme Geruch roher gegohrner Flüssigkeiten hängt, abgesehen von dem allgemeinen Weingeistgeruche, von dem Fuselöle (denn dieser Stoff tritt stets in ölicher Form auf) ab. Das Fuselöl ist ferner der Grund, warum unser Branntwein nicht als reiner wässeriger Weingeist angesehen werden kann. Erst in neuerer Zeit hat man der Betrachtung dieses Stoffes, welcher nicht immer derselbe ist, grössere Aufmerksamkeit gewidmet, ohne jedoch die Frage, ob sich derselbe überhaupt erst während der Gährung bilde, definitiv beantwortet zu haben. Es wird vom Fuselöle später in einem besondern Capitel die Rede sein, hier soll nur im Allgemeinen erörtert werden, wie man aus dem durch einfache Destillation einer gegohrnen Flüssigkeit erhaltenen Produkte die drei Bestandtheile Wasser, Weingeist und Fuselöl isoliren kann. Man nennt diese Prozesse im Allgemeinen die Entwässerung und Entfuselung des Weingeistes.

Wenn die Flüssigkeit sehr reich an Fuselöl ist, so lässt sich letzteres zum Theil schon durch die Verdünnung mit Wasser abscheiden. Wasserzusatz bewirkt überhaupt ein stärkeres Hervortreten des Fuselgeruchs, aber nur deswegen, weil es den Weingeistgeruch schwächt. Da das Fuselöl etwas weniger flüchtig ist, als der Weingeist, so bleibt es auch bei freiwilliger Verdunstung des Weingeistes zum Theil zurück, so wie es auch durch öftere Destillation, nach jedesmaliger Verdünnung mit etwas Wasser, abgeschieden werden kann. Solche Methoden eignen sich indessen allenfalls zu Darstellung von Fuselöl, aber nicht zu Reinigung des Weingeistes im Grossen. Abgesehen von der Anwendung des Chlorkalks, welcher zwar das Fuselöl, aber gleichzeitig einen Theil des Alkohols zersetzt, und von der praktisch wenig brauchbaren Destillation mit Butter, Milch, fetten Oelen, um das Fuselöl in letzteren aufzulösen und so zurückzuhalten, giebt es nur zwei praktische Mittel, welche Stich halten. Das eine ist die Anwendung der Kohle, welche vermöge ihrer bekannten absorbirenden Kraft das Fuselöl zurückhält. Gewöhnlich destillirt man den Weingeist über grobes Holzkohlenpulver in hinreichender Menge, vielleicht würde aber Filtration durch Kohle noch praktischer sein, wie man sich zu überzeugen anfängt. Hierbei scheint Holzkohle bessere Dienste zu thun, als Knochenkohle. Das andere Mittel ist die Anwendung ätzender Alkalien nach GÖBEL's Vorschlag, welche jedenfalls, wie sich bei Betrachtung der Natur der Fuselöle zeigen wird, das vollständigste Resultat liefern. Einer Zersetzung des Alkohols durch die Alkalien würde vielleicht dadurch auszuweichen sein, dass man Kalkhydrat anwendete.

Fast schwieriger ist die vollständige Trennung des Alkohols vom Wasser. Durch Destillation der Flüssigkeit in der Art, dass man allemal nur die zuerst übergehenden Portionen aufsammelt, kann man die Concentration des Alkohols nicht höher, als auf ein specifisches Gewicht von 0,833 treiben *), weiterhin muss das Wasser durch chemische Verwandtschaften zurückgehalten werden.

Zu Erreichung dieses Zweckes würden sich nun verschiedene Substanzen darbieten. Man hat schwefelsaures Natron, essigsaures Kali, kohlen-saures Kali, Chlorcalcium, Aetzkalk und Aetzkali (welches aber wegen der chemischen Einwirkung auf den Alkohol verwerflich ist) versucht. Die praktische Erfahrung, dass Chlorcalcium und Aetzkalk am vorzüglichsten seien, hat SOBBIRAN neuerdings bestätigt. Aus den Versuchen des letztern geht hervor, dass man mit schwefelsaurem Natron die Concentration nicht

*) Da der Alkohol leichter ist, als Wasser, so sinkt das specifische Gewicht der Flüssigkeit mit der Concentration.

höher treiben kann, als zu 87,1 p. C. Alkoholgehalt, mit essigsäurem Kali bis 93 p. C., mit kohlen-säurem Kali auf 94 — 95 p. C., mit Chlorcalcium auf 97 p. C. und nur mit bedeutendem Verluste an Alkohol bis 100 p. C., mit Aetzkalk endlich ohne merklichen Verlust bis 100 p. C. SOUBEIRAN empfielt daher, den durch blosse Destillation auf 85 — 86 p. C. gebrachten Weingeist durch Destillation über kohlen-säures Kali — welches gar keinen Verlust bedingt — auf 95 p. C. zu concentriren und dann *per Litre* mit nicht unter 500 Grm. Aetzkalk 2 — 3 Tage lang zu maceriren und dann abzudestilliren, so lange noch der Alkohol absolut übergeht, denn die letzten Antheile werden wieder wasserhaltiger.]

Capitel II.

Vom Alkohol und seinen Zersetzungsprodukten im Allgemeinen.

1) A l h o h o l.

[Die Flüssigkeit, welche man als Resultat der oben beschriebenen Reinigungsoperationen erhält, heisst nun Alkohol, oder der genauern Bezeichnung wegen, wasserfreier, absoluter Alkohol (*alcohol, alcool absolu, anhydrous alcohol*). Sie ist farblos, dünn, sehr leicht (bei $+ 15^{\circ}$ spec. Gew. 0,7947) von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie leitet die Elektrizität nicht, dehnt sich zwischen $- 26^{\circ}$ und $+ 37^{\circ}$ regelmässig um 0,000846 ihres Volumens für jeden Centesimalgrad, darüber aber unregelmässiger aus, kocht bei mittlerem Barometerstande bei $78^{\circ},41$ und verwandelt sich dabei in sein 488 faches Vol. Dampf (bei 100° Temperatur gemessen), dessen spec. Gewicht = 1,61 ist; gefriert in keiner beobachteten Kälte. — In höhern Temperaturen, z. B. in glühenden Röhren, wird Alkoholdampf in ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und in brenzliche Substanzen zerlegt; mit Sauerstoff gemengt, verpufft Alkoholdampf durch den elektrischen Funken und giebt dabei unter Consumption von 3 Vol. Sauerstoff sein doppeltes Vol. Kohlensäure und $1\frac{1}{2}$ mal so viel Wasser, als ölbildendes Gas unter gleichen Umständen. Bei Zutritt der Luft verbrennt der Alkohol mit blauer, schwach leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser; wird jedoch die Verbrennung langsam geleitet, oder bewirkt man die Oxydation des Alkohols durch Platinschwarz, oder lässt sie unter Mitwirkung eines Ferments an der Luft von selbst geschehen (Essiggährung), so sind die Produkte weniger einfach, wie weiter unten erwähnt werden wird. An der Luft bei gewöhn-

licher Temperatur hält sich Alkohol unverändert, er verdünnt sich aber durch Anziehung atmosphärischen Wassers und absorbiert Luft; bei Gegenwart eines Ferments geht er unter den geeigneten äussern Bedingungen in Essiggährung über. — Der Alkohol hat eine äusserst energische Verwandtschaft zum Wasser, mit dem er sich unter Wärmeentwicklung vermischt; sein kaustischer Geschmack, seine contrahirende und conservirende Wirkung auf organische Substanzen aller Art u. s. w. beruhen auf Wasserentziehung. Durch die Vermischung mit Wasser nimmt natürlich der Alkohol an spec. Gewicht zu und man beurtheilt daher nach dem spec. Gew. den Concentrationsgrad — worauf sich bekanntlich die Anwendung der Aräometer gründet. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dass im Anfange der Verdünnung die Zunahme des spec. Gewichts durch gleiche Verdünnung grösser und über ein spec. Gew. von 0,954 hinaus kleiner wird, als man durch einfache Vermischungsrechnung findet; es findet also anfänglich eine Contraction, später eine Expansion Statt, ein ähnliches Verhältniss, wie bei der Essigsäure. In gleichem Verhältniss, wie das spec. Gewicht zunimmt, muss natürlich auch die Flüssigkeit und der Ausdehnungscoefficient durch die Wärme abnehmen; das Steigen des Kochpunktes wird dagegen erst über 6 p. C. Wassergehalt bemerklich, ja es soll sogar ein Alkohol von 2 — 3 p. C. Wassergehalt flüchtiger sein, als absoluter. Nach GRÖNING kocht Alkohol von 92 p. C. bei 77,25°, von 90 p. C. bei 70,5°, von 85 p. C. bei 77,8° und von da an erst steigt der Siedepunkt regelmässig. Die verschiedenen im Handel und den Officinen vorkommenden Grade des wasserhaltigen Alkohols werden im Anhange ihre Berücksichtigung finden. Die folgenden Eigenschaften gelten natürlich zunächst für absoluten Alkohol, doch finden sie auch bei wasserhaltigem in der Regel Statt, nur gewöhnlich in geringerem Grade, je nach dem Wassergehalte.

Alkohol ist ein Auflösungsmittel für sehr viele Substanzen. Unter den einfachen Stoffen löst er Phosphor, Schwefel, Jod in gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung auf. Chlor bewirkt eine eigenthümliche Zersetzung des Alkohols, eben so die Säuren auf die weiterhin zu erörternde Weise. Kohle, Bor, Kiesel werden nicht verändert; Cyangas wird gelöst. Schwefelkohlenstoff wird aufgelöst, aber in der Lösung entsteht ein eigenthümlicher Körper, der ebenfalls später erörtert werden wird. Kalium und Natrium zersetzen den Alkohol unter Wasserstoffentwicklung. Alkalische Erden werden wenig, Erden und Oxyde gar nicht, Schwefelalkalien leicht von Alkohol gelöst; auch Kali und Natron lösen sich im Anfange ohne Veränderung auf, aber bald färbt sich die Lösung braun und verändert sich auf die später zu beschreibende Art. Viele Salze (besonders Haloidsalze, aber keine Schwefelsalze, kein schwefelsaures Salz, kein unorganisches Sauerstoffsalz mit leicht entweichendem Krystallwasser, kein in Wasser unlösliches

Salz) werden von Alkohol aufgelöst und mit manchen, z. B. Chlorcalcium Chlorzink u. s. w. verbindet er sich nach GRAHAM ganz wie Krystallwasser zu krystallisirbaren Verbindungen. Die organischen Körper, welche vom Alkohol aufgelöst werden, brauchen wir hier nicht zu wiederholen, da überall der Löslichkeit in Alkohol Erwähnung geschehen ist.

Nach den übereinstimmenden Analysen der besten Chemiker besteht der Alkohol unzweifelhaft aus 52,65 C, 12,90 H, 34,45 O = $C_4H_{10}O_2$ oder C_2H_6O , womit auch das gefundene spec. Gewicht des Dampfes (1,61) übereinstimmt, denn die Rechnung giebt $\frac{3,2012}{2}$ oder $\frac{6,4024}{4} = 1,6006$. In der Verbindung mit Wasser, welche die grösste Dichtigkeit hat, sind dann auf 1 At. Alkohol 3 oder 6 At. Wasser enthalten. Man pflegt jetzt ziemlich allgemein den Alkohol als ein Hydrat = $C_4H_{10}O + H_2O$ anzusehen; BERZELIUS erklärt ihn für $2CH_3 + O$, d. h. für das Oxyd eines ganz eigenthümlichen Radikals. Die Gründe für beide Ansichten können sich erst aus der nun folgenden Betrachtung der Zersetzungsprodukte des Alkohols ergeben.

2) Alkohol und oxydirende Einflüsse.

Die Produkte, welche Alkohol durch freiwillige Zersetzung an sauerstoffhaltiger Luft mit Wasser und Hefe in Berührung liefert, finden im Abschnitte von der Essiggährung ihre nähere Betrachtung. Das Endresultat ist Essigsäure, welche sich aus der Formel des Alkohols durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff und Abgabe von 3 At. Wasser construiren lässt. Der Process ist indessen nicht so einfach. Wenn man Platinschwarz an der Luft mit Alkohol befeuchtet, so wird es glühend und verbrennt unter Sauerstoffabsorption den Weingeist vollständig — was bei wasserhaltigem Alkohol ebenfalls, aber ohne Glühen geschieht. Dabei entsteht nun nicht sogleich Essigsäure und Wasser, sondern zuerst zwei Stoffe, welche man Aldehyd und Acetal genannt hat; jenes ist = $C_4H_8O_2$ d. h. Alkohol + 2O — 2Aq; dieses = $C_8H_{18}O_3$ d. h. 2 Alkohol + 2O — 3Aq. Aldehyd geht später durch Aufnahme von 2O direct in Essigsäurehydrat, Acetal mit 6O in 2 Essigsäurehydrat und 1 Wasser über. Dabei bildet sich keine Kohlensäure, zuweilen aber auch die als Essigäther bekannte Verbindung, welche mit Aldehyd gleich zusammengesetzt ist. Alkoholdampf mit Sauerstoffgas durch glühenden Röhren ge'eitet, oder im DAVY'schen Glühlämpchen *) verbrannt,

*) Wenn man den Docht einer Weingeistlampe mit einem gewundenen Platindraht versieht, die Lampe anzündet und wieder verlöscht, sobald der Draht glühend geworden ist, so fährt der Draht fort zu glühen, bis aller Alkohol verdampft und auf die beschriebene Art oxydirt ist.

giebt ganz analoge Resultate, nur geht die Oxydation etwas weiter; man erhält Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Wasser und noch 2 Produkte, über welche noch Unsicherheit herrscht. Man sehe darüber Aldehydsäure. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure, mit Chromsäure, Chlor- säure, Bromsäure entstehen ähnliche Produkte, welche sich aber mit den Produkten von der Einwirkung der Säure mengen. Chlor- und Bromsäure geben unter sehr heftiger Einwirkung Essigsäure und Chlor- (oder Brom-) wasserstoffsäure, Salpetersäure giebt Essigsäure, Aldehyd und Salpeteräther, bei Ueberschuss auch Oxalsäure. Schwefelsäure und Braunstein liefern Kohlen-, Ameisen-, Essigsäure, Aldehyd — damit gemengt aber Aether und dessen Verbindungen mit Essig-, Ameisen- und Schwefelsäure.

Ganz eigenthümlich gestaltet sich die Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol, wenn die Säure Silberoxyd oder Quecksilberoxydul aufgelöst enthält. Es bildet sich dann mit grosser Heftigkeit ein Niederschlag von knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, wahrscheinlich durch gegenseitige Zersetzung des gebildeten Aldehyds und Stickstoffoxyds. $\frac{1}{2}$ At. Aldehyd = $C_2 H_4 O$ kann mit 1 At. Stickstoffoxyd = $N_2 O_2$ zerfallen in 2 Aq und 1 At. Knallsäure = $N_2 C_2 O$.

3) Alkohol und Salzbilder.

Chlorgas wirkt auf wasserhaltigen Alkohol sehr ähnlich, wie die genannten oxydirenden Einflüsse; doch zeigen sich neben Aldehyd und Essigäther noch Chloral und Chloräthyl, unter Entwicklung von Salzsäure. Mit absolutem Alkohol giebt Chlor fast nur Salzsäure, welche entweicht, und Chloral; dieser Körper ist = $C_2 H_2 O_2 Cl_6$ und durch die Einwirkung des Chlors auf den Wasserstoff des Alkohols gebildet. Denn $C_2 H_2 O_2 + Cl_6$ giebt 5 $Cl_2 H_2$ und $C_2 H_2 O_2 Cl_6$. Ganz analog wirkt Brom. Nicht so Jod, welches jedoch nach AINÉ durch Behandlung einer alkoholischen Jodlösung mit Salpetersäure ebenfalls Jodal liefern soll.

Eigenthümlich wirken Chlor- und Bromkalk auf den Alkohol; ist der letztere wasserhaltig und wird mit Chlorkalk destillirt, so bleibt Chlorcalcium und meist auch etwas kohlenaurer Kalk zurück und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche man Chloroform genannt hat und welche die Zusammensetzung $C_2 H_2 Cl_6$ hat. Bei Anwendung absoluten Alkohols entsteht neben dem Chloroform auch Chloral und essigsaurer Kalk. Aehnlich wirkt Bromkalk. Jodoform kann dagegen nur erhalten werden durch Vermischung von alkoholischer Jodlösung mit alkoholischer Kalilösung.

4) Alkohol und Alkalien.

Das Braunwerden der alkoholischen Lösungen ätzender Alkalien beruht auf der Bildung eines harzähnlichen Stoffes, des sogenannten Aldehyd-

harzes. Doch entstehen bei ungehindertem Zutritt der Luft daneben noch Essig- und Ameisensäure.

5) Alkohol und Kalium.

Kalium und Natrium, mit Alkohol zusammengebracht, entwickeln Wasserstoffgas und das gebildete Alkali tritt mit dem Produkte der Veränderung des Alkohols — Aether genannt — einfach zusammen. Der Aether ist $= C_2 H_5 O$, d. h. Alkohol *minus* 1 At. Wasser, dessen Sauerstoff das Kalium zu Kali oxydirt, während der Wasserstoff entwickelt wird.

6) Alkohol und Säuren.

Die Säuren werden in der Kälte zum Theil ohne Veränderung vom Alkohol aufgelöst, wie z. B. fast alle organische Säuren, Selensäure, die anorganischen Säuren bei gewisser Verdünnung. Dagegen bewirken sie alle bei längerer Einwirkung, besonders, wenn sie durch Hitze unterstützt wird, eine sehr übereinstimmende Zersetzung, die sich durchgängig auf Wasserentziehung hinausführen lässt. Dabei ist aber das Endresultat etwas verschieden, nach Art der Säure. Sauerstoffsäuren geben im Allgemeinen Wasser und Aether, d. h. einen Körper $= C_2 H_5 O$, d. h. Alkohol *minus* Wasser. Dieser Körper bleibt nun im Anfange stets mit der Säure verbunden als saure Verbindung, wie Aetherschwefelsäure, Aetherphosphorsäure, Aetheroxalsäure, oder als neutrale, wie Kleeäther, Essigäther u. s. w. Erstere Verbindungen zersetzen sich in der Wärme, daher man dann bei der Destillation reinen Aether erhält, während die Letztern unzersetzt übergehen. Die organischen Säuren geben ihre Verbindungen mit Aether weit leichter, wenn zugleich Schwefelsäure anwesend ist. Wasserstoffsäuren und mehrere Chlorometalle (Chloreisen, Chlorantimon, Chlorzinn) bilden durch Destillation mit Alkohol dem Aether ganz analoge Verbindungen, in denen aber statt des Sauerstoffs der betreffende Salzbilder enthalten ist, z. B. $C_2 H_5 Cl$. Fluorborongas giebt Aether und durch Einwirkung des freigewordenen Wassers auf das Fluorboron Fluorwasserstoff und Borsäure. Aehnlich wirkt Fluorsiliciumgas. Chlorzink zerlegt den Alkohol durch Destillation in Aether und Wasser. — Indessen sind die Produkte nur bei Innehaltung gewisser Concentrations- und Temperaturgrenzen so einfach. Die Schwefelsäure, bei welcher der Vorgang näher untersucht ist, zersetzt, wenn sie in zu grosser Menge vorhanden ist, und über 170° erhitzt wird, den Weingeist noch vollständiger in Wasser und in ölbildendes Gas oder einige demselben isomerische ölarartige Körper, welche zum Theil in Verbindung mit Schwefelsäure bleiben und das sogenannte schwere Weinöl constituiren. Zum Theil bildet sich solches Weinöl gleich von Anfang an in der Mischung des Alkohols mit der Schwe-

felsäure. Die wasserfreie Schwefelsäure wirkt noch energischer, indem sie selbst sogar zum Theil zersetzt wird und dadurch eine Verbindung erzeugt, in welcher Unterschwefelsäure angenommen werden muss. MASSON hat beobachtet, dass man bei Destillation von Alkohol über Chlorzink je nach der Temperatur zuerst nur wasserfreieren Alkohol, dann Aether, Wasser und Alkohol, weiterhin bloss Aether und Wasser, Aether, Wasser und Weinöl und zuletzt bloss Wasser und Weinöl erhält. Was MASSON Weinöl nennt, ist ein Gemenge von einem sehr flüchtigen, und einem fixen Oele, welche jedes für sich eine andere Zusammensetzung haben, zusammen aber aus C, H, bestehen, wie das leichte Weinöl, welches durch Zersetzung des schwefelsauren Weinöls mit Wasser erhalten wird. — Es würden sich alle hier erwähnte Zersetzungen des Alkohols, wie man leicht sieht, ganz einfach und ohne Widerspruch auf eine blosse Wasserentziehung (d. h. nämlich Entziehung bereits gebildet vorhandenen Wassers) zurückführen lassen, wenn nicht mehrere Beobachtungen dagegen sprächen, wie z. B. das gleichzeitige Ueberdestilliren von Wasser neben dem gebildeten Aether, ohne dass sich beide wieder vereinigen, da doch ihre gegenseitige Verwandtschaft sehr stark sein muss, weil sich durch Baryt und Kalk keine Spur von Aether entwickeln lässt, weil ferner der Alkohol weit weniger die Eigenschaften des Aethers zeigt, als die Verbindungen des Aethers mit Säuren — woraus hervorgeht, dass das Wasser hier mit weit energischerer Verwandtschaft wirken muss, als die Säuren u. s. w. Man sieht also, dass in der genauen Betrachtung der Verhältnisse bei der Aetherbildung der Schlüssel zur Erkenntniss der wahren Zusammensetzung des Alkohols liegt. Da indessen bei gewissen Ansichten über die Zusammensetzung des Alkohols die Art und Weise, wie man die Zusammensetzung des Aethers ansieht, von grossem Einflusse ist, auch die Beweise für und gegen die verschiedenen Ansichten nicht allein aus dem Verhalten der Säuren zum Alkohol, sondern auch aus andern Erscheinungen hergenommen werden, muss die genaue theoretische Erörterung bis zum Schlusse des Abschnitts verschoben, hier aber, um im Voraus auf die zu beachtenden Punkte aufmerksam zu machen, eine summarische Aufzählung der verschiedenen wichtigeren Ansichten gegeben werden.

7) Ansichten über die Zusammensetzung des Alkohols.

a) Gegenwärtig herrschende Ansicht der deutschen Chemiker, hauptsächlich von LIEBIG, und, was den Aether anlangt, auch von BERZELIUS, vertheidigt: Der Alkohol ist ein wahres Hydrat des Aethers also $= C_4H_{10}O + H_2O$, die angegebenen Zersetzungserscheinungen lassen also im Allgemeinen dieselbe Erklärung zu, wie sie bei jedem andern Hydrate einer Basis

Statt finden könnte. Die Säuren verbinden sich mit der Basis und scheiden das Wasser ab, welches entweder mit dem Ueberschusse der Säure sich verbindet, wie bei der Schwefelsäure, oder ganz frei bleibt; in der Wärme destillirt dann Wasser (auch bei der Schwefelsäure, sobald diese einmal eine gewisse Wassermenge aufgenommen hat) und die Aetherverbindung, oder, falls letztere in der Hitze zersetzbar ist, reiner Aether über; die weiteren Produkte rühren von einer Zersetzung des Aethers selbst her. Bloss wasserentziehende Stoffe, wie Chlorzink, nehmen nur das Wasser auf, ohne den Aether selbst anfänglich zu afficiren — doch können auch diese, wie MASON'S Versuche zeigen, in höherer Temperatur selbst den Aether zersetzen.

Der Aether selbst ist nach dieser Ansicht das Oxyd des Radikals C_4H_{10} — Aethyl genannt — welches LOEWIG neuerdings sogar isolirt haben will. Er verhält sich in jeder Hinsicht — natürlich mit Ausnahme solcher Zersetzungen, welche das Radikal selbst angreifen — wie jedes andere basische Oxyd.

b) Ansicht von DUMAS: Der Alkohol ist ein Bihydrat, d. h. er unterscheidet sich vom Aether allerdings auch nur durch ein Atom Wasser, aber der Aether selbst ist kein Oxyd, sondern das Hydrat des ölbildenden Gases oder eines demselben isomerischen Körpers — Aetherin genannt —, also $C_4H_8 + H_2O + H_2O$. Dafür werden jene weitergehenden Zersetzungen des Alkohols durch Schwefelsäure und Chlorzink, welche Körper von der Zusammensetzung C_4H_8 liefern, die angebliche Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Säuren u. s. w. angeführt, aber, wie man sehen wird, mit Unrecht.

c) Ansicht von BERZELIUS: Der Alkohol enthält gar keinen gebildeten Aether — über dessen Zusammensetzung übrigens die Oxydtheorie adoptirt wird —, sondern ist das Oxyd eines andern Radikals $CH_3 = 2CH_3 + O$; dafür werden die bereits oben angegebenen Zweifel gegen die hydratische Natur des Alkohols als Gründe angeführt.

d) ZEISE'S, bisher nur von diesem Chemiker angenommene Ansicht: Der Alkohol ist eine Wasserstoffverbindung = $C_4H_{10}O_2 + H_2$ und der Aether bildet sich dadurch, dass der Wasserstoff mit einem Sauerstoffatom des Radikals Wasser bildet. Der Aether selbst ist dann weder Oxyd noch Hydrat, sondern eine unmittelbare ternäre Verbindung. Hierzu haben die Versuche ZEISE'S über des Mercaptan Veranlassung gegeben.

Um indessen wenigstens einige systematische Ordnung in den Stoff zu bringen, werden wir die Ansicht, nach welcher der Aether ein Oxyd ist, vorläufig als erwiesen annehmen und daher zuerst den Aether selbst und die Verbindungen desselben mit Alkalien, so wie das Radikal desselben und dessen Verbindungen mit Salzbildern beschreiben, dann aber die Produkte jener Zersetzungen betrachten, welche das Radikal selbst verändern; und zwar

zuerst die Produkte der weiteren Einwirkung wasserentziehender Substanzen, besonders der Schwefelsäure, sodann die Produkte oxydirender Einflüsse, ferner die durch eingreifende Wirkung der Salzbilder entstehenden Verbindungen.]

Capitel III.

Vom Aether und seinen Verbindungen.

1) Bildung des Aethers.

[Aether bildet sich, wie gesagt, stets durch Zersetzung des Alkohols mittels Säuren oder einiger stark wasserentziehenden Körper. Von letzteren ist nur die Wirkung des Chlorzinks durch MASSON genauer studirt worden; nach diesem geht, wenn man Alkohol mit Chlorzink sättigt und die Lösung der Destillation unterwirft, bei 90—120° nur reiner Alkohol, bis 182° ein mit immer mehr Aether und später auch vielem Wasser gemengter Alkohol, bei 200° Aether, Alkohol, Wasser und süßes Weinöl, bei 250° nur noch Wasser und Salzsäure über. Bei verdünnteren Lösungen des Chlorzinks erscheint bei 152—185° fast nur Aether und Wasser (dieses in zunehmender Menge), im Anfange mit sehr wenig Alkohol, zuletzt mit etwas Weinöl vermischt. Aus den ätherreichen Theilen der Destillate erhält man durch Rectification den reinen Aether. — Eben so leicht erhält man den Aether durch Destillation des Alkohols mit Arsensäure, durch Behandlung mit Fluorbor- und Fluorsiliciumgas. Phosphorsäure verbindet sich mit dem gebildeten Aether und die Verbindung kann in der Hitze nur unter gleichzeitiger theilweiser Reconstitution von Alkohol zerlegt werden. Die organischen Säuren, welche im Stande sind, den Alkohol für sich zu zerlegen, verbinden sich ebenfalls sämmtlich mit dem gebildeten Aether, aber aus der Verbindung lässt sich durch Alkalien der Aether nicht isoliren, weil er sich in *statu nascenti* mit dem Wasser des Alkali zu Alkohol vereinigt. — Der Hauptweg zu Darstellung des Aethers bleibt also die Anwendung der Schwefelsäure. Da aber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol sehr verschiedene Resultate nach den Umständen haben kann, so ist hier Folgendes zu bemerken: Wasserfreie Schwefelsäure bildet mit absolutem Alkohol nur sehr wenig Aether, da ihre Wirkung sogleich weiter geht und das Radical angreift. Es kann daher hier nur von der Einwirkung wasserhaltiger Schwefelsäure die Rede sein. Dass sich durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat Aether bilde, ist schon seit etwa 300 Jahren bekannt; GAY-LUSSAC wies zuerst nach, dass dabei ausser dem Aether nur Wasser entsteht, welches theils die Säure verdünnt, theils mit Aether übergeht. Durch die Versuche

VON DABIT, SEFTURNER, VOGEL, GAY-LUSSAC, SERULLAS und HENNEL wurde später ermittelt, dass man bei Anwendung gleicher Theile Schwefelsäure und rectificirten Weingeists als Destillationsrückstand eine Säure erhielt, welche von den letztern als die später zu beschreibende Aetherschwefelsäure (die sie freilich nur als Verbindung von Weinöl mit Schwefelsäure ansahen) erkannt wurde. Diese Säure kann aber nun, nach den Beobachtungen von BOULLAY, GEIGER, MITSCHERLICH und LIEBIG fortwährend mit kleinen Mengen Alkohol erhitzt werden, ohne dass die Bildung von Aether aufhört; dabei destillirt neben dem gebildeten Aether stets auch das Wasser über; ganz zuletzt bleibt keine Aetherschwefelsäure, sondern nur etwas verdünnte Schwefelsäure zurück. Es kann also dieselbe Menge von Säure eine unbegrenzte Menge von Alkohol in Aether und Wasser zerlegen. MAGNUS hat nachgewiesen, dass bei der anfänglichen Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol die Schwefelsäure gerade getheilt wird, indem sie zur Hälfte Aetherschwefelsäure bildet, zur andern Hälfte durch das Wasser so verdünnt wird, dass sie nicht mehr auf Alkohol wirken kann, ausser bei längerer Erhitzung. Der Wassergehalt, welchen die Schwefelsäure im Verlaufe der Aetherbildung annimmt, ist übrigens ganz constant, d. h. er beträgt das Doppelte dessen, was die englische Schwefelsäure schon enthält, und es geht aus den Versuchen von MITSCHERLICH hervor, dass z. B. bei Destillation gleicher Theile conc. Schwefelsäure und absoluten Alkohols das spec. Gewicht des aus Aether und Wasser gemengten Destillats im Anfange zunimmt, bis es ungefähr das spec. Gew. des angewendeten Alkohols, nämlich 0,798, erreicht hat; dann wird auch erst der Siedpunkt constant und nun ist der Punkt eingetreten, wo man durch zugetropften Alkohol den Process fortsetzen kann. Nimmt man umgekehrt verdünnte Schwefelsäure, erhitzt sie und tröpfelt Alkohol hinein, so geht zuerst ein wässriger Weingeist über, bis die Schwefelsäure auf den gehörigen Concentrationsgrad gekommen ist. — Wenn nun gleich die Bildung von Aetherschwefelsäure schon in der Kälte geschieht, so wird doch freier Aether unter den angegebenen Umständen nicht unter 126° , reichlich erst bei 140° erhalten; auch die Bildung der Aetherschwefelsäure geht bei dieser Temperatur reichlicher von statten, was sich erweisen lässt, wenn man den Versuch in luftdicht verschlossenen Gefässen vornimmt, um die Entweichung des Aethers in Folge einer Zersetzung der Aetherschwefelsäure zu hindern. Schon bei 140° bildet sich neben dem Aether fortwährend etwas ätherschwefelsaures Weinöl, aber erst bei höhern Temperaturen wird die Menge desselben überwiegend, bei 170° gesellt sich ölbildendes Gas dazu und der Weingeist wird unter Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure und Abscheidung von Kohle gänzlich zersetzt.

Aus diesen Erscheinungen bei Bildung des Aethers durch Schwefelsäure geht nun unzweifelhaft hervor, dass die Aetherbildung hier nicht wie beim

Chlorzink oder Fluorbor auf der blossen Wasserentziehung beruhe, da sie ja sonst mit Erreichung einer gewissen Verdünnung der Säure ihr Ende finden müsste, niemals aber Wasser neben dem Aether überdestilliren könnte. LIEBIG nimmt an, dass die ganze Sache auf der Bildung der Aetherschwefelsäure beruhe, welche allemal den Anfang mache; diese Säure zerlegt sich bei Temperaturen über 124° je nach der Menge des vorhandenen Wassers in Aether, Schwefelsäurehydrat und Wasser, oder bei sehr viel Wasser in Alkohol und Schwefelsäure; in höhern Temperaturen und bei zu wenig Wasser entstehen noch Zersetzungsprodukte, wie ölbildendes Gas, Weinöl u. s. w. Erhitzt man nun ein Gemenge von wasserhaltiger Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wie solches eben bei der Aetherbildung der Fall ist, so kommt es nur darauf an, dass der Siedpunkt der Schwefelsäure über dem Zersetzungspunkte der Aetherschwefelsäure liege, damit die Schwefelsäure sich des Wassers dergestalt bemächtige, dass der Aether sich nicht in *statu nascenti*, denn später kann er es so nicht, damit verbinden kann. Das mit dem Aether überdestillirende Wasser kommt bloss daher, dass aus verdünnter Schwefelsäure fortwährend Wasserdämpfe entwickelt werden, um so mehr, wenn diess durch die Verdampfung des Aethers unterstützt wird. In MITSCHERLICH'S Versuchen treten nun alle erwähnte Bedingungen bei 140° ein, bei welcher Temperatur sich die Aetherschwefelsäure am vollständigsten zersetzt und auch das Sieden der Schwefelsäure vom erforderlichen Concentrationsgrade Statt findet; bei niedern Temperaturen muss natürlich Weingeist übergehen. Die Continuität der Aetherbildung beruht nun ebenfalls auf einen fortwährenden Bilden und Zersetzen von Aetherschwefelsäure, wobei vielleicht erinnert werden kann, dass an der Stelle, wo der Alkohol eintropfelt, eine Abkühlung bis auf den Punkt, wo sich Aetherschwefelsäure bildet, aber noch nicht zersetzt, Statt finden mag. BERZELIUS und MITSCHERLICH haben aber gerade diese letztere Annahme zu paradox gefunden und gestehen der Aetherschwefelsäure gar keine Rolle bei der Aetherbildung zu, welche vielmehr auf der katalytischen Kraft der Schwefelsäure beruhen soll — was die Möglichkeit einer Verbindung der Schwefelsäure mit dem gebildeten Aether ja nicht ausschliesse. Als Beweis für diese, allerdings nichts erklärende katalytische Kraft wird angeführt, dass die Salzsäure, welche sich mit dem Aether nicht verbinde, denselben doch bei Gegenwart schwächerer Säuren bilde; die Salzsäure bildet aber Chloräthyl, welches sehr natürlich bei Gegenwart einer wasserhaltigen Säure eine Aetherverbindung liefert.

Bei der Darstellung des Aethers hat man nun auf das Angeführte wohl zu achten. Früher destillirte man ein Gemenge gleicher Theile Alkohol von 0,83 und Schwefelsäure von 1,85, wobei man die durch die Vermengung entstandene Erhitzung gleich benutzte, um schneller auf 140° zu kommen. Zuerst geht etwas Weingeist über, erst gegen 140° erscheint der Aether an

den öligen Streifen in der Vorlage erkennbar; sobald diese aufhören, bricht man ab, um die Beimischung von Weinöl zu vermeiden. BERZELIUS meint, hierbei bilde sich zuerst ein Gemenge von Alkohol, wasserhaltiger Schwefel- und Aetherschwefelsäure, in der Hitze zersetze die Schwefelsäure den Alkohol katalytisch und erst wenn diess vorüber sei, zersetze sich auch die Aetherschwefelsäure, wobei indessen die Anwesenheit der Schwefelsäure sogleich weitere katalytische Zersetzungen einleite. — Gegenwärtig bedient man sich fast allgemein des GEIGER'schen Verfahrens zur Aetherbereitung, d. h. man mischt 9 Th. Schwefelsäure von 1,85 vorsichtig mit 5 Th. Weingeist von 0,83 und destillirt dieses Gemenge bei 140—150° aus einer Retorte, in welche man durch eine passende, hier nicht näher zu beschreibende Vorrichtung fortwährend Weingeist in die stark kochende Flüssigkeit in dünnem Strahle zufließen lässt, in dem Maasse, als Aether und Wasser überdestilliren. Die Vorlage muss gut abgekühlt, die Temperatur genau zwischen 140 und 150° erhalten werden. Von dem Destillate nimmt man die leichtere Schicht ab und destillirt sie über Kalkmilch im Wasserbade um, das Produkt wird durch Schütteln mit Wasser und Rectification von Weingeist und durch Chlorcalcium oder Aetzkalk von Wasser befreit. — Die Ausbente an Aether sollte theoretisch 72—74 p. C. des absoluten Alkohols betragen; man erhält aber von 90procentigem Weingeist immer nicht mehr als 55—60 p. C.

2) Eigenschaften des Aethers.

Der Aether ist farblos, dünnflüssig, von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche, brennendem, später kühlendem Geschmacke, neutral, stark Licht brechend. Sein spec. Gewicht ist bei 12,5° = 0,7237, sein Kochpunkt bei 760 Mm. Bar. 35,66°. Er verdunstet schon in gewöhnlicher Temperatur sehr schnell unter bedeutender Kälteentwicklung, bei — 31—44° krystallisirt er in weissen, glänzenden Blättern. In der Wärme dehnt sich der Aether noch bei weitem stärker aus, als Alkohol, aber nicht so regelmässig; der Aetherdampf hat ein spec. Gew. = 2,586. An der Luft verändert sich reiner Aether leichter, als Alkohol, indem er allmählig Sauerstoff absorbirt und zu Essigsäure wird, welche sich zum Theil mit unzersetztem Aether zu Essigäther verbindet, der daher in der Regel in kleinen Mengen im Aether anwesend ist. Ausser der Essigsäure hat GAY-LUSSAC auch einmal nach mehreren Jahren die Bildung eines mit der Essigsäure gemengten scharfen, flüssigen, unter gewissen Umständen prismatisch krystallisirbaren, ätherartig riechenden, in Aether löslichen, aber nicht näher untersuchten Oeles bemerkt. Das Stickstoffgas wird bei dem Sauerwerden des Aethers an der Luft mechanisch absorbirt. Bei Temperaturen von ungefähr 150° verbrennt der Aether langsam mit schwachem blauem Scheine, wobei sich ähnliche

Produkte, wie bei Verbrennung des Alkohols durch Platinmohr u. s. w. bilden mögen. Gegen Platinmohr und im Glühlämpchen verhält sich Aether wie Weingeist. Es scheint sich dabei nach DANIELL allerdings eine eigenthümliche Säure zu bilden. Durch eigentliche Verbrennung bei völligem Luftzutritt, welche mit lebhafter, leuchtender Flamme geschieht, verbrennt der Aether nur zu Kohlensäure und Wasser. Der Aether, besonders sein Dampf, ist äusserst leicht entzündlich. Mit Sauerstoff gemengter Aetherdampf verpufft unter Consumption von 6 Vol. Sauerstoff und Production von 4 Vol. Kohlensäure äusserst lebhaft. In glühenden Röhren zersetzt sich der Aetherdampf und zwar in Porcellanröhren gänzlich in brennbare Gase, Kohle und zwei eigenthümliche kampher- und ölartige, nicht näher untersuchte Körper. In Glasröhren, welche nicht so heiss werden, erhält man ein Gemenge von Aldehyd, Wasser, beiden Kohlenwasserstoffen und zwei noch näher zu untersuchenden Körpern. Der eine ist ein Kohlenwasserstoffgas, welches von Schwefelsäure unter Schwärzung, Erhitzung und Bildung eines harzähnlichen Körpers absorbirt wird, der andere das weiterhin zu erwähnende Acetal. — Kalk zerlegt den Aether in der Glühhitze unter Abscheidung von Kohle und Bildung von kohlensaurem Kalk in ölbildendes Gas und eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit — Aceton?

Aether mischt sich mit Wasser nicht in allen Verhältnissen, 9 Th. Wasser können nur einen Theil Aether und umgekehrt 36 Th. Aether nur 1 Th. Wasser auflösen, daher scheidet sich eine Mischung von Wasser und Aether gewöhnlich in eine ätherreiche obere und eine wasserreiche untere Schicht. Mit Alkohol dagegen mischt sich der Aether in allen Verhältnissen und in den Gemischen waltet der Aether in Geruch und Geschmack sehr vor, dagegen ist das spec. Gew. und der Kochpunkt im geraden Verhältnisse des Weingeistgehaltes höher. Durch Wasser lässt sich der Alkohol grösstentheils wieder vom Aether trennen. Aether löst Schwefel und Phosphor leicht und ohne Veränderung auf, von ersterem etwa 13, von letzterem 2 $\frac{3}{4}$ p. C. Die Phosphorlösung leuchtet im Dunkeln, beide werden an der Luft sauer. Stickstoffoxydgas und Cyangas werden ohne Veränderung absorbirt, Blausäure, mehrere organische Säuren, Alkaloide, viele indifferente, besonders sauerstoffarme Verbindungen, so wie einige anorganische Chloride in der Kälte ohne Veränderung aufgelöst. Alkalien wirken wenig auf den Aether. Kali wird in geringer Menge gelöst und die Lösung zersetzt sich allmählich an der Luft unter Bildung von Aldehydharz und essigsäurem Kali; Ammoniakgas wird reichlich absorbirt, auch Kalk wird etwas gelöst und der Aether nimmt dabei einen unangenehmen Geruch an. Kalium und Natrium oxydiren sich nur sehr langsam im Aether unter Wasserstoffentwicklung; ein Gleiches thun, unter Bildung essigsaurer Salze, Blei, Zink, Eisen und Zinn. Gold, Silber, Kupfer, Wismuth verändern den Aether nicht. Die Salzbilder wirken, mit

Ausnahme des Jods, welches sich wie beim Alkohol verhält, sehr energisch ein. Chlorgas bewirkt, wenn man nicht abkühlt, sogar Entzündung; bei künstlicher Abkühlung erhält man unter Salzsäureentwicklung nach LIÉBIG eine ölige, aromatisch riechende, bei 139° kochende Flüssigkeit von einem spec. Gewichte = 1,6; dieselbe wird in der Kälte weder von Kalilauge, noch von Schwefelsäure verändert, alkoholische Kalilösung scheidet aber Chlorkalium und einen andern öligen Stoff aus. MALAGUTI fand, dass einer dieser ölartigen Körper die Eigenschaft habe, mit Kalihydrat genau in Chlorkalium und essigsäures Kali zu zerfallen. Dieser Körper muss also $= C_8 H_6 Cl_4 O$ sein und lässt sich als eine Verbindung von Holzäther mit Chlorkohlenstoff (oder als Essigsäure, in welcher 2 At. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind) betrachten, so dass also die Wirkung des Chlors hier eines theils auf der Verwandlung des Aetherradikals in ein anderes durch Wasserentziehung und andertheils auf Verbindung mit dem Kohlenstoffe eines andern Theiles von Aether — dessen übrige Zersetzungsprodukte nicht näher untersucht sind, beruht. Der sogenannte schwere Salzäther, welcher sich durch Behandlung von Alkohol mit Chlor bildet, ist ein Gemenge von Essigäther, Aethylchlorür und Chloral, unter den Produkten der Einwirkung des Chlors auf Aether sind aber diese Stoffe noch nicht mit Gewissheit nachgewiesen. Brom wirkt nach LOEWIG weniger energisch, aber ebenfalls vollständig zersetzend; es wird anfänglich mit gelbrother Farbe aufgelöst und Kali zieht dann noch das Brom vollständig wieder aus; beim Stehen wird aber die Flüssigkeit allmählig gelb, und enthält dann Bromwasserstoff, Bromäthyl, Bromal, schweren Bromäther und vielleicht Ameisensäure. — Salpetersäure wirkt auf Aether wie auf Alkohol, d. h. sie bildet Kohlen-, Essig- und Oxalsäure; wasserfreie Schwefelsäure giebt ebenfalls ähnliche Produkte, wie mit Alkohol; Schwefelsäurehydrat wird in geringer Menge nur vom Aether gelöst, zu gleichen Theilen verbinden sich beide und das Produkt zersetzt sich dann bei stärkerer Erhitzung wie Aetherschwefelsäure. Der Aether verbindet sich mit den meisten Sauerstoffsäuren, aber nur *in statu nascendi*, d. h. wenn man Alkohol mit der Säure, meist mit gleichzeitiger Anwendung von Schwefelsäure destillirt. Nur die Salpetersäure vermag sich nicht direct mit dem Aether zu verbinden, sie wird allemal zu salpetriger Säure reducirt. Diese Verbindungen des Aethers mit Sauerstoffsäuren sind doppelter Art, entweder sie bestehen aus 1 Atom Aether, 1 At. Wasser und 2 At. Säure, verhalten sich dann als eine Säure, deren Wasseratom durch fixe Basen ersetzt werden kann, so dass Doppelsalze entstehen, oder sie bestehen nur aus gleichen Atom Aether und Säure und zwar dann aus beiden im wasserfreien Zustande was die Darstellung der Aetherverbindungen zu einem wichtigen Mittel macht, sich von der Constitution wasserfreier organischer Säuren zu überzeugen. Schwefel- und Phosphorsäure geben nur Verbindungen der erstern

Art, Wein- und Oxalsäure von beiderlei Art, die meisten organischen Säuren aber nur von der letzten. Die Verbindungen der ersten Art sind als zusammengesetzte Säuren der ersten Kategorie *), oder als Doppelsalze, die der zweiten Art als Neutralsalze zu betrachten. Sie sind fast alle flüssig, selten krystallisirbar, von ätherartigem Geschmack und Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; durch Alkalien werden sie zersetzt, man erhält aber dabei nie Aether, sondern Alkohol, weil sich der Aether in *statu nascenti* des Wassers aus dem Alkali bemächtigt. — Wasserstoffsäuren, mit Aether destillirt, geben Produkte, welche statt des im Aether enthaltenen Sauerstoffs den Salzbilder enthalten, also entweder als Verbindungen des Aethyls mit Chlor u. s. w., oder als Verbindungen von Aetherin mit der Wasserstoffsäure angesehen werden können.

Der Aether besteht nach übereinstimmenden Analysen aus 65,3 C, 13,3 H, 21,4 O = C_2H_5O ; damit stimmt auch das spec. Gewicht des Dampfes überein; dasselbe wurde von GAY-LUSSAC zu 2,586 gefunden; die Rechnung giebt durch Addition der 15 Volumina 5,1618, was ziemlich genau das Doppelte ist; jene 15 Volumina haben sich also nicht zu einem, sondern zu zwei Volum. condensirt, ein Beweis dafür, dass man sich den Aether aus 1 Vol. Aethyl und 1 Vol. Sauerstoff bestehend denken muss; nach der Ansicht von DUMAS muss angenommen werden, dass sich 4 Vol. ölbildendes Gas und 1 Vol. Wassergas zu 2 Vol. condensirt haben, was weniger einfach sein würde, wenn man nicht statt dessen vorzöge für 4 Vol. ölbildendes Gas 1 Vol. Aetherin zu setzen.

3) Verbindungen des Aethers mit Säuren.

a) Saure.

1) Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure, zweifach schwefelsaures Aethylxyd, *acidum vinosulphuricum*, *acide sulfovinique*, *sulfovinic acid* *). Diese Verbindung, welche allemal bei der Aetherbildung durch Schwefelsäure entsteht, war schon lange bekannt und SERULLAS erkannte sie bereits als Verbindung von Aether und Schwefelsäure. Da sie indessen 1 Atom Wasser enthält, welches zuweilen bei Verbindung mit Basen nicht ausge-

*) Wogegen jedoch, wie unter Aetherschwefelsäure erwähnt werden soll, neuerdings wieder nicht unerhebliche Einwendungen gemacht worden sind.
Anm. des Uebers.

**) THOMSON fälschlich: „*althionic acid*“, worunter etwas anderes verstanden wird. Wahrscheinlich eine Verwechslung mit Aethionsäure.
Anm. des Uebers.

schieden wird, nahmen LIEBIG und MAGNUS Alkohol in derselben an, bis MARCHAND durch Analysen wasserfreier Salze die Ansicht von SERULLAS völlig bestätigte.

Man stellt die Säure dar durch Vermischung von 3 Theilen Schwefelsäurehydrat mit 2 Theilen Alkohol bei künstlicher Abkühlung, oder mit 2 Theilen Weingeist von 0,85 unter Erwärmung auf 100°. Die erhaltene Mischung von verdünnter Schwefelsäure mit Aetherschwefelsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit kohlen saurem Bleioxyd oder Baryt gesättigt, das gefällte schwefelsaure Salz abfiltrirt, die Lösung abgedampft und der Rückstand, wenn er ein Bleisalz ist, mit Schwefelwasserstoff, ist er ein Barytsalz, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man das Filtrat im *Vacuo* abdampft. Ohne Zersetzung kann man die freie Säure nicht über ein spec. Gew. von 1,32 concentriren. Sie ist sehr sauer, ölar tig, in Wasser sehr löslich, in der Hitze (selbst bei längerem Stehen an der Luft) bei hinreichender Anwesenheit von Wasser zu Schwefelsäurehydrat und Alkohol, bei Mangel an Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Aether, unter Bildung von Weingeist und ölbildendem Gas zersetzbar. Durch Destillation mit essigsaurem und ameisensaurem Kali entsteht saures schwefelsaures Kali und eine neutrale Aethyloxydverbindung. Salpetersäure und Chlor zerlegen den Aether und machen die Schwefelsäure frei. — Die im *Vacuo* getrocknete Säure besteht aus 63,32 Schwefelsäure, 29,57 Aether und 7,11 Wasser, was man vorläufig $2 \text{SO}_3 + \text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O} + \text{Aq}$, oder, wenn man Aethyl mit Ae (nach BERZELIUS $\frac{4}{10} \text{Ae}$) bezeichnet $(\text{AeO} + \text{SO}_3) + (\text{Aq} + \text{SO}_3)$ interpretiren kann.

Die Aetherschwefelsäure verbindet sich mit fast allen Basen entweder direct durch Auflösung der Carbonate oder durch doppelte Zersetzung leichtlöslicher ätherschwefelsaurer Salze. Dabei wird ganz einfach das Wasseratom durch die Basis ersetzt. Die Salze sind also alle im wasserfreien Zustande von der Form $(\text{AeO} + \text{SO}_3) + (\text{RO} + \text{SO}_3)$. In Wasser sind sie alle löslich, von den meisten löst Wasser schon in der Kälte mehr als sein eignes Gewicht; meist auch in Alkohol, mit Ausnahme des Magnesiasalzes. Das Natronsalz bindet Alkohol chemisch. Sie sind nie sauer, und auch ein basisches Salz existirt nur mit Bleioxyd; viele, ja die meisten enthalten verschiedene Mengen von Krystallwasser, welches sie mit sehr ungleicher Energie festhalten, also in sehr verschiedenen Temperaturen oder gar, wie das Silber- und Kupfersalz, gar nicht ohne Zersetzung abgeben. Nur das Kali- und Strontiansalz enthalten gar kein Krystallwasser. Luftbeständig sind die meisten ätherschwefelsauren Salze, einige zerfliesslich (Natron-, Zink- und Ammoniaksalz); die meisten krystallisiren in perlmutterglänzenden, sich fettig anführenden Schuppen und Tafeln. In der Hitze zerfallen sie in ätherschwe-

felsaures Weinöl, Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, schweflige Säure und ein schwefelsaures Salz. Bei Erhitzung mit Kalk entsteht auch Alkohol. An der Luft lassen sie sich entzünden. Die wässerige Lösung giebt bei längerem Kochen ebenfalls Alkohol; Gegenwart von Schwefelsäure kann, wie bei der Aetherbereitung, die Alkoholbildung zum Theil verhindern. Mit essigsauren und andern organischsauren Salzen destillirt, geben die ätherschwefelsauren Salze meist ein neutrales Salz und eine flüchtige neutrale Aetherverbindung. — Hier kann nur die Zusammensetzung der wasserleeren Salze als Beweis für die Zusammensetzung der Säure angeführt werden.

Das Kalisalz enthält 28,6 Kali, 22,7 Aether, 48,7 Schwefelsäure; das Strontiansalz 30,6 Strontian, 22,1 Aether, 47,3 Schwefelsäure. Das Kalisalz geht mit dem Ammoniaksalze eine Doppelverbindung ein. Das basische Bleioxydsalz, welches durch Digestion des neutralen mit Bleioxydhydrat erhalten wird und unkrystallisirbar ist, enthält 65,5 Bleioxyd, 11,0 Aether, 23,5 Schwefelsäure, entspricht also der Formel $(SO_3 + AeO) + (SO_3 + 2PbO)$. Diess bietet jedenfalls eine Anomalie dar, und MARCHAND bezweifelt deshalb auch neuerdings, ob die gegebene Vorstellungsart von der Natur der Aetherschwefelsäure die richtige sei, worin ihn auch der Umstand, dass Baryt die Schwefelsäure nicht aus dieser Verbindung abzuscheiden mag, bestärkt. Er schlägt vor, die Säure als $C_4H_{10}S_2 + O_7$ zu betrachten, d. h. als ein Oxyd des Schwefeläthyls, wofür eine Analogie im Mercaptan (s. unten) gegeben ist. Doch ist diess vorläufig reine Hypothese.]

2) Aetherphosphorsäure (Weinphosphorsäure, zweifach phosphorsaures Aethyloxyd, *acidum vinophosphoricum*, *acide phosphovinique*, *phosphovinic acid*) von LASSAIGNE entdeckt, von PELOUZE näher untersucht. Man stellt sie dar durch Erhitzung gleicher Theile sehr concentrirter Phosphorsäure (verdünnte erzeugt keine Aetherphosphorsäure) und Weingeist von 95 p. C. auf 80°, Verdünnung mit Wasser, Sättigung mit kohlen-saurem Baryt, Verjagen des Weingeistes durch längeres Kochen, Filtriren, Zersetzen mit Schwefelsäure, abermaliges Filtriren und Abdampfen im *Vacuo*. Man erhält nicht mehr als etwa $\frac{1}{4}$ der angewendeten Phosphorsäure an Ausbeute. Die Säure bildet eine sehr saure, ölige, in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, in der sich zuweilen kleine Krystalle absetzen. Durch langes Kochen zerfällt die Säure in Alkohol und Phosphorsäure. Ihre Salze, über welche dasselbe gilt, wie bei den ätherschwefelsauren, scheinen ebenfalls sämmtlich in Wasser löslich zu sein und verschiedene Mengen Krystallwasser zu enthalten. Nur das Barytsalz ist näher untersucht. Es enthält 12 At. Wasser, welche es in der Hitze vollständig abgiebt. 9 Theile davon lösen sich in 100 Theilen Wasser von 40°, in Alkohol und Aether löst es sich gar nicht. In der Hitze zersetzen sich die ätherphosphorsauren Salze weit schwieriger, als die ätherschwefelsauren,

geben auch weder Aether noch Alkohol dabei; bei Behandlung mit Kalihydrat wird aber Aether und Alkohol entwickelt. — Die Säure des Barytsalzes besteht nach PELOUZE aus 65,6 Phosphorsäure und 34,4 Aether, d. h. $\text{Ae O} + \text{P}_2 \text{O}_5$; die wasserfreien Salze sind $= (2 \text{Ae O} + \text{P}_2 \text{O}_5) + (2 \text{RO} + \text{P}_2 \text{O}_5)$.

3) Aetherarseniksäure ist von D'ARCT nur im Barytsalze dargestellt und oberflächlich untersucht worden; die von demselben gegebene Formel des Barytsalzes $2 \text{Ae O} + \text{Ba O} + \text{As}_2 \text{O}_5$ ist wahrscheinlich falsch.

4) Aetheroxalsäure (Weinoxalsäure, zweifach oxalsaures Aethyloxyd, *acidum oxalovinicum*) wird nach MITSCHERLICH erhalten, wenn man den neutralen Oxaläther in Alkohol auflöst und die Oxalsäure darin gerade zur Hälfte mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat sättigt. Das niederfallende ätheroxalsaure Kali wird mit Alkohol ausgewaschen und in wasserhaltigem Weingeist gelöst. Man kann zwar durch Schwefelsäure die Säure abscheiden, aber sie lässt sich nicht ohne Zersetzung abdampfen. Auch die Salze, welche zum Theil krystallisiren, werden sehr leicht zersetzt. Indessen kann man diese Salze nicht direct erhalten, da dann nur ein oxalsaures Salz gebildet und der Aether abgeschieden wird.

5) Aetherkohlenensäure (*acide carbovinique*), ist von DUMAS und PELICOT nur im Kalisalze untersucht, da sie für sich nicht bestehen zu können scheint; man erhält sie durch Behandlung einer abgekühlten Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in absolutem Alkohol mit Kohlensäuregas. Die Lösung geseht zuletzt ganz; man verdünnt mit Aether, wäscht mit Aether aus und zieht dann das ätherkohlenensaure Kali durch absoluten Alkohol aus. Durch Aether wird es wieder aus dem Alkohol gefällt, schnell abgeschieden, im *Vacuë* getrocknet. Es ist perlmutterglänzend, wasserfrei, wird von Wasser auf der Stelle in Alkohol und doppelkohlenensaures Kali zersetzt. Das Salz besteht aus 23,4 C, 4,0 H, 53,5 O und 19,1 einfach kohlensaurem Kali $= (\text{Ae O} + \text{CO}_2) + (\text{KO} + \text{CO}_2)$. Die Säure ist daher $= \text{Ae O} + 2 \text{CO}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_5$, was merkwürdigerweise genau die Zusammensetzung des wasserfreien Rohrzuckers ist.

Als eine Verbindung, in welcher das eine Atom Kohlensäure der Aetherkohlenensäure durch Chlorkohlenoxyd ersetzt ist, lässt sich betrachten der Oxychlorocarbonäther (*ether oxychlorocarbonique*), welchen DUMAS durch Behandlung von absolutem Alkohol mit Chlorkohlenoxydgas erhielt, und welche auch schon entstehen soll, wenn nur ein Gemenge von Chlör und Kohlenoxyd durch Alkohol absorbirt wird. Hat sich der Alkohol mit dem Gase gesättigt, so trennt er sich in zwei Schichten; die untere wird über Chlorcalcium und Bleioxyd rectificirt; sie hat dann ein spec. Gewicht $= 1,139$, ist farblos, von angenehmem, in der Nähe jedoch erstickendem Geruche, neutral, entzündlich, mit grüner Flamme unter Salzsäurebildung

verbrennlich, kocht bei 94° , löst sich nicht in Wasser, wird aber davon in der Wärme zersetzt. Sie besteht aus $34,2\text{ C}$, $5,0\text{ H}$, $30,1\text{ O}$, $30,7\text{ Cl}$, $= \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$ oder $\text{Ae O} + \text{CO}_2 + \text{CO Cl}_2$, nach BERZELIUS; DUMAS schreibt aber $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, wobei der zweite Theil der Formel eine hypothetische Säure bezeichnet, die von DUMAS *acide chloroxycarbonique* genannt wird. Wenn man den Chlorkohlenoxydäther in Aetzammoniak auflöst, was unter lebhafter Reaction geschieht, die erhaltene Lösung im *Vacuo* zur Trockne verdampft und den Rückstand im Oelbade destillirt, so erhält man als Rückstand Salmiak und in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche wallrathähnlich erstarrt. Diese weisse blätterige Masse, welche schon unter 100° schmelzbar, bei 180° destillirbar, in Wasser und Weingeist löslich und ausgezeichnet krystallisirbar ist, besteht nach DUMAS aus $40,5\text{ C}$, $7,9\text{ H}$, $15,6\text{ N}$, $36,0\text{ O}$, oder $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$; es ist also eigentlich unveränderter Chlorkohlenoxydäther, nur dass statt des Chlors Amid eingetreten ist, daher $= (\text{Ae O} + \text{CO}_2 + (\text{CO} + \text{N}_2\text{H}_4))$, oder eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Kohlenoxyd-Amidid, welches letztere dem Harnstoff isomerisch ist. DUMAS nennt die Verbindung Urethan, LÖWIC Aethercarboamid.

6) Aetherweinsäure (zweifach weinsaures Aethyloxyd, Weinsteinweinsäure, *acidum tartrovinicum*, *acide tartrovinique*, *tartrovinic acid*). Durch Sättigung wasserfreien Alkohols mit krystallisirter Weinsäure und Erwärmung (auch ohne diese), dann Verdünnung, Abdampfung und Verdunstung neben Schwefelsäure erhält man schöne rhombische Prismen dieser Verbindung, welche von beigemengter freier Weinsäure nur durch Auflösen und Behandeln mit kohlensaurem Baryt getrennt werden kann. Die Verbindung ist nicht stark sauer, schon bei 90° schmelzbar, bei 165° unter lebhaftem Kochen total zu Alkohol, Essigäther, Wasser, Kohlensäure u. s. w. zersetzbar, entzündlich; in Wasser und Weingeist sehr leicht, in Aether gar nicht löslich, zerfliesslich, in der Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Alkohol und Weinsäure zerfallend. Die Aetherweinsäure fällt Baryt und Kalk weiss, letzterer Niederschlag ist aber im Säureüberschuss auflöslich. — Durch doppelte Zersetzung oder Auflösung der Carbonate giebt die Säure mit den Basen leicht krystallisirbare, in Wasser lösliche, in absolutem Alkohol schwer lösliche Salze, welche sich beim Kochen der Lösungen oder durch Erhitzung für sich leicht zersetzen, ihr Krystallisationswasser im *Vacuo* abgeben, durch trockne Destillation mit kohlensaurem Kali Alkohol, Essigäther und ein nicht näher beobachtetes bitteres Oel liefern. — Die Aetherweinsäure besteht nach GUERIN-VARRY aus $40,95\text{ C}$, $5,77\text{ H}$, $53,28\text{ O} = \text{Ae O} + 2\text{ T} + \text{Aq}$, oder $20,9\text{ Aether}$, $74,1\text{ Weinsäure}$ und $5,0\text{ Wasser}$.

7) Aethertraubensäure (*acide racemovinique, racemovinic acid* THOMSON'S), der vorigen isomerisch bis auf 1 Wasseratom, ist von GUERIN-VARRY entdeckt und wie die vorige dargestellt worden. Man löst 1 Theil Traubensäure in 4 Th. Alkohol, kocht langsam zur Syrupsdicke ein, verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlenurem Baryt, lässt das Barytsalz krystallisiren, zersetzt es dann mit Schwefelsäure und bringt die Säure ebenfalls zur Krystallisation. Sie verhält sich wie die vorige, auch in ihren Salzen; sie enthält jedoch ein Wasseratom mehr, welches in den Salzen aber zugleich mit dem andern ausgetrieben wird, ohne dass dafür mehr als ein Atom Basis eintritt. Die krystallisirte Säure besteht aus 38,8 C, 5,9 H, 55,3 O = Ae O + 2 \bar{U} + 2 Aq.

8) Aetherkamphersäure (Kampherweinsäure, *acide camphovinique, camphovinic acid*) wurde von MALAGUTI erhalten, als er 2 Theile krystallisirte Kamphersäure mit 4 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theile concentrirter Schwefelsäure bis zur Hälfte destillirte und das Destillat nochmals cohobirte, darauf den Rückstand mit Wasser verdünnte und die ausgeschiedene syrupsdicke Flüssigkeit mit Wasser auswusch. Die Säure ist farblos, dickflüssig, nicht krystallisirbar, von säuerlichem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, kocht bei 196°, zersetzt sich aber dabei in Wasser, Kamphersäure und neutralem kamphersaurem Aether; eine ähnliche Zersetzung erleiden die völlig neutralen Auflösungen der Säure in Alkalien, langsamer auch die wässrige Lösung der freien Säure. Die Salze sind grösstentheils löslich, die unlöslichen bilden gallertartige Niederschläge; durch Säuren wird die Aetherkamphersäure aus ihren Salzlösungen als syrupsdicke Masse niedergeschlagen. — Die wasserfreie Säure besteht aus: 66,0 C, 8,6 H, 25,4 O = Ae O + 2 \bar{Ca} .

[9] Aetherschwefelkohlenstoffsäure (Aethyloxydisulfocarbonat, Xanthogensäure; *acide xanthique* oder *sulfocarbovinique, xanthic acid*). Diese höchst merkwürdige Verbindung, in welcher der Schwefelkohlenstoff ganz dieselbe Rolle spielt, wie in den bisher beschriebenen die Sauerstoffsäure, ist von ZEISE entdeckt worden, welcher jedoch erst später ihre eigentliche Natur ermittelte. — Löst man Aetzkali in 6 Theilen absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der alkalischen Reaction, so hat man in der Lösung das Kalisalz der neuen Säure; dasselbe wird durch Erkältung und Verdunstung im *Vacuo* auskrystallisirt, in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Die milchige Flüssigkeit setzt bei Verdünnung mit mehr Wasser die Säure als ölige Flüssigkeit ab, welche durch vieles Wasser von Chlorkalium und Salzsäure gereinigt wird. Die freie Säure ist farblos,

ölig, schwer, von starkem Geruche, scharfsaurem, hintennach bitterm Geschmacke, röthet und bleicht das Lackmuspapier, entzündet sich leicht und verbrennt unter Entwicklung schwefliger Säure; schon bei 24° fängt sie sich an unter freiwilliger Erhitzung in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu zerlegen, auch wenn kein anderes Wasser zugegen ist, als das chemisch gebundene. An der Luft bedeckt sie sich mit einer weissen Rinde. Sie löst sich nicht in Wasser. Von Jod wird sie unter Bildung von Jodwasserstoff und einem öligen Körper zersetzt. — Die Salze der Säure bilden sich stets, wenn Alkohol (nicht Aether), Schwefelkohlenstoff und eine starke Base (selbst kohlen-saure Alkalien) zusammenkommen. Sie sind meist unlöslich, mit Ausnahme der Alkalisalze; sie haben einen piquanten Geschmack, entzünden sich und brennen mit Funkensprühen; sie sind grösstentheils farblos; der alte Name der Säure kommt von der schön gelben Farbe des Kupferoxydsalzes. Bei trockner Destillation geben die Salze dieser Säure einen Rückstand von Kohle und Schwefelmetall, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Schwefeläthyl (s. unten) und ein gelbliches, sehr eigenthümlich riechendes, süsslichstehend schmeckendes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches, neutrales, sehr entzündliches, bei Verbrennung schwefliche Säure lieferndes, aber auf Kupfer- und Bleisalze nicht wirkendes Oel, Xanthogenöl genannt. Dieses Oel ist ein Gemenge der später unter den Namen Mercaptan, Thialäther und Thialöl vorkommenden Stoffe. Das Kalisalz wird auch in der wässerigen Lösung zersetzt und ist dabei Kali überschüssig, so bildet sich ebenfalls Mercaptan. Dagegen lässt sich die wasserfreie alkoholische Lösung ohne Zersetzung eintrocknen. Die Salze werden von Säuren, selbst Colophonium, zersetzt; das Bleisalz wird indessen nicht von Schwefelwasserstoff, dagegen leicht von Schwefelalkalien auf dem Wege der doppelten Zersetzung zerlegt. — Die freie Säure lässt sich nicht wasserfrei darstellen. In den trocknen Salzen enthält die Säure nach übereinstimmenden Versuchen von ZEISE, COUERBE (welcher jedoch in dem Bleisalze H_2O zu wenig fand), LIEBIG und PELOUZE $56,4 S, 31,9 C, 4,5 H, 7,2 O = C_6H_{10}OS_4$ oder $AeO + 2CS_2$; in der freien Säure kommt ein Atom Wasser hinzu. Das Bleisalz enthält 49,5 p. C., das Kalisalz 29,3 p. C. Basis. Die Abnormität, dass die xanthogensauren Salze, nach der hier angenommenen Ansicht, Doppelsalze einer sauerstofffreien Säure mit 2 Sauerstoffbasen sein würden, bewog jedoch ZEISE, lieber die Salze als Sauerstoffsalze einer Säure $C_6H_{10}S_4O$, als Ganzes betrachtet, anzusehen.

10) Aetherchlorplatinsäure; über diese durch Behandlung von Alkohol mit Platinchlorid entstehende Verbindung, welche von Manchen als ganz analog der vorigen betrachtet wird, aber überhaupt noch gar keine sichere Erklärung zulässt, wird weiter unten die Rede sein.

b) Neutrale.

1) Salpetrigsaurer Aether (Salpeteräther; salpetrigsaurer Aethoxyd, *aether nitrosus*, *ether nitreux*, *nitrous ether*). Die Salpetersäure scheint sich nicht mit dem Aether verbinden zu können. Behandelt man Alkohol mit Salpetersäure, so wird ein Theil des Alkohols unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt und salpetrigsaurer Aether gebildet. Die Verbindung ist schon sehr lange bekannt, und kann auf sehr verschiedene Arten erhalten werden, indem man entweder verdünnte Salpetersäure mit Alkohol (nach THENARD gleiche Theile Alkohol von 0,845 und Salpetersäure von 1,284) destillirt, oder Weingeist mit rauchender Salpetersäure in der Kälte zusammenbringt, oder indem man Alkohol mit Schwefelsäure und geschmolzenem Salpeter (16 Th. Alkohol von 0,83, 5 Th. Schwefelsäure von 1,85, und 8 geschm. Salpeter nach BUCHOLZ) destillirt. Wendet man dabei Alkohol im Ueberschusse an, so ist das Destillat ein Gemenge von Salpeteräther mit Alkohol, der *spiritus nitrico-aethereus* oder *nitri dulcis* der Officinen. Zum Theil wird die Salpetersäure auch noch weiter reducirt; dabei müssen sich natürlich auch Essigsäure, Zuckersäure und etwas Oxalsäure bilden, was auch noch fortgeht, wenn die vom Salpeteräther getrennte saure Flüssigkeit für sich erhitzt wird. Eine Verunreinigung des Salpeteräthers mit Essigäther ist hiernach sehr wohl möglich, doch soll nach der Versicherung von BERZELIUS der nach der BLACK'schen Methode bereitete Salpeteräther frei davon sein. Bei der auf Destillation beruhenden Darstellungsweisen ist die Vorlage wohl zu erkalten, auch die Flüssigkeit nicht ganz abzudestilliren, sondern nur etwa zur Hälfte. BLACK's Methode wird von BERZELIUS so ausgeführt, dass er 9 Th. Alkohol von 0,83, 4 Th. dest. Wasser und 8 Th. rauchende Salpetersäure mittels eines Trichters vorsichtig so in eine Flasche bringt, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, sondern die Säure die unterste, das Wasser die mittlere, der Alkohol die oberste Schicht bildet. Man lässt nun bei $+ 15^{\circ}$ stehen. Säure und Alkohol begegnen sich ganz allmählig im Wasser und zersetzen sich, indem das Wasser blau, grün und zuletzt wieder farblos, zugleich langsam Kohlensäure und später Stickstoffoxyd entwickelt wird. Zuletzt hat man eine obere gelbe Schicht von Salpeteräther und eine untere, welche Wasser, Salpetersäure und die gebildeten Säuren (welche hier nur unbedeutend sind) enthält. Der Aether wird abgehoben und, wie stets nöthig ist, durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von freier Säure befreit, und über ein Gemenge von Chlorcalcium und gebrannter Magnesia rectificirt.

Reiner Salpeteräther ist blassgelb, von angenehm ätherartigem Geruche, süßlichbrennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,886, neutral, mit heller Flamme brennbar. Er kocht bei 21° ; in glühenden Röhren giebt er

neben den Zersetzungsprodukten des Aethers noch Cyanammonium, Stickstoffoxyd und Stickstoff. An der Luft, namentlich in Berührung mit Wasser, und vorzüglich mit Alkalien (oder Kalk) zersetzt er sich, indem sich Stickstoffoxyd entwickelt und Zuckersäure (früher für Aepfelsäure gehalten) bildet. Diess soll sich durch Digestion des Aethers mit Braunstein und Rectification über Magnesia usta verhindern lassen, was aber nicht wahrscheinlich ist, da dadurch nicht wohl die Bildung von Zuckersäure verhindert werden kann. Auch wenn man den Aether mit Eisenvitriol mengt, entwickelt sich Stickstoffoxyd und es schlägt sich basisch zuckersaures Eisenoxyd nieder. Der Salpeteräther soll Quecksilberoxyd allmählig unter Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydul reduciren. Er löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol. — Nach DUMAS und BOULLAY besteht der Salpeteräther aus 41,46 C, 6,85 H, 32,69 O, 19,0 N = $\text{AeO} + \text{N}_2\text{O}_3$.

2) Oxalsaurer Aether (Oxaläther, Kleeäther, oxalsaures Aethyloxyd, *aether oxalicus*, *ether oxalique*, *oxalic ether*) bildet sich zwar schon nach BAUHOFF durch mehrmalige Cohobation von 8 Th. wasserfreiem Alkohol über 1 Th. Oxalsäure, wird aber bequemer erhalten durch Destillation von Alkohol mit Schwefel- und Oxalsäure oder Sauerkleesalz; letztere Methode, von DUMAS und BOULLAY, ist die vorzüglichere; man nimmt 1 Th. Alkohol, 1 Th. Sauerkleesalz und 2 Th. Schwefelsäure; dabei destillirt erst Alkohol, dann Aether, zuletzt Oxaläther über, welcher sich am Boden sammelt; die obern Schichten werden wieder in die Retorte zurückgegeben. Durch Schütteln mit Wasser und Kochen mit Bleiglätte reinigt man den Aether, welcher sich nach SERULLAS indessen nicht ganz von ätherschwefelsaurem Weinöl befreien lassen soll. Daher ist die MITSCHERLICH'sche Verbesserung von BAUHOFFS Methode beachtenswerth. Man destillirt 1 Th. Oxalsäure mit 6 Th. absoluten Alkohols bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist, setzt dann wieder 6 Th. Alkohol zu und destillirt bis 160°. Der Retortenrückstand wird mit Wasser geschüttelt und mit Bleiglätte destillirt. Hat die Temperatur 180° erreicht, so wechselt man die Vorlage, denn von nun an geht reiner Oxaläther über. Der Oxaläther ist ölig, farblos, schwerer als Wasser, in dem er sich nur wenig auflöst, riecht knoblauchartig aromatisch, kocht erst bei 183—184°. Mit Wasser und Alkalien zersetzt er sich schnell in Oxalsäure und Alkohol, dabei geben nach DUMAS und BOULLAY 100 Th. Oxaläther, 48,98 Oxalsäure und 62,18 Alkohol; es sind also 11,16 (nach der Rechnung 12,24) Wasser aufgenommen worden. In Alkohol ist er leicht löslich. Er besteht nach DUMAS und BOULLAY aus 49,2 Oxalsäure und 50,8 Aether oder 43,8 C, 6,6 H, 49,6 O = $\text{AeO} + \text{C}_2\text{O}_3$. Das spec. Gew. seines Dampfes ist = 5,08. Die Bildung von Aetheroxalsäure durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Oxaläthers mit alkoholischer Kalilösung ist bereits oben erwähnt. Ammoniak und Wasser zersetzen den Oxaläther in Oxamid (s. d.)

und Alkohol; behandelt man dagegen einen Ueberschuss von wasserfreiem Oxaläther mit Ammoniak in kleinen Mengen (oder einem mit Ammoniak gesättigten Weingeist), so bildet sich neben Weingeist ein neuer Stoff, Oxamethan oder Aetheroxamid genannt, welcher aufgelöst bleibt und durch Verdampfen der Lösung in fettglänzenden, farblosen, bei 100° schmelzenden, bei 220° kochenden Blättchen krystallisirt. Er ist ohne Veränderung sublimirbar, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak geht er in oxalsaures Ammoniak und Alkohol über; durch Kochen mit Wasser und mit Blei- oder Kalksalzen zerfällt er, im ersteren Falle in Alkohol und saures oxalsaures Ammoniak, im letztern in oxalsaures Salz und Alkohol. Er besteht nach DUMAS und MITSCHERLICH aus 26,13 C, 7,47 H, 51,27 O, 15,13 N = $C_4 H_{12} O_6 N_2$ oder $(AeO + C_2 O_3) + (C_2 O_2 + N_2 H_4)$ d. h. Oxaläther + Oxamid.]

3) Kohlensaurer Aether (kohlensaures Aethyloxyd, *aether carbonicus* u. s. w.), erst neuerdings von ETLING dadurch dargestellt, dass ganz reiner und wasserfreier Oxaläther mit Natrium erwärmt wurde. Dabei bildet sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd, wenig Wasserstoff und Kohlenwasserstoff eine dicke, dunkelrothe Masse, welche sich zu einem hygroscopischen Pulver eintrocknen lässt. Löst man sie noch frisch in Wasser auf, so scheidet sich der Kohlensäureäther auf der Oberfläche ab und kann durch Waschen mit Wasser, Digestion mit Chlorcalcium und Rectification bis zu Erlangung eines constanten Siedepunktes gereinigt werden. Er ist dünn, farblos, von angenehmem Geruche, brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,975, schwer entzündlich und mit blauer Flamme brennbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Natron nur in der Wärme zersetzt. Er kocht bei 125°, das spec. Gew. seines Dampfes fand man = 4,24 und die Zusammensetzung = 51,31 C, 8,58 H, 40,11 O = 37,13 Aether und 62,87 Kohlensäure = $AeO + CO_2$.

[4] Essigsaurer Aether (Essigäther, essigsäures Aethyloxyd, *aether aceticus* u. s. w.) findet sich zuweilen in gegohrnen Flüssigkeiten schon fertig gebildet. Auch er kann durch öftere Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Alkohol mit concentrirter Essigsäure erhalten werden, wird aber besser durch Destillation von Alkohol mit Schwefel- und Essigsäure (TRENARD) oder essigsäuren Salzen (essigsäures Kali TRENARD, essigsäures Bleioxyd BUCHOLZ, LIEBIG) erhalten. Nach LIEBIG nimmt man 4 Th. absoluten Alkohol, 5 Th. conc. Schwefelsäure und 16 Th. Bleizucker. Das Destillat wird von freiem Aether durch Erwärmung an offener Luft befreit. Bei Ueberschuss an Alkohol ist das Destillat eine Auflösung von Essigäther in Alkohol, aus welcher sich der Aether nur durch Behandlung mit Kalihydrat oder Chlorcalcium und vieles Waschen mit Wasser — natürlich nicht ohne grossen Verlust trennen lässt. Der Essigäther ist farblos, von angenehmem Geruche

und Geschmacks, einem spec. Gew. = 0,88. Er ist leicht entzündlich und verbrennlich, an der Luft unveränderlich, ziemlich in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich, durch Destillation mit Alkalien zersetzbar. Sonst verhält er sich wie reiner Aether. Er kocht bei 74° und das spec. Gewicht des Dampfes wurde = 3,06 gefunden. Alkoholhaltiger Essigäther hat einen leichteren Dampf und verbindet sich nicht mit Chlorcalcium, während nach LIEBIG der reine Essigäther Chlorcalcium auflöst und damit eine krystallisirbare Verbindung liefert. Der Essigäther besteht nach DUMAS und BOULLAY aus 54,82 C, 8,75 H, 36,43 O oder 57,9 Essigsäure, 42,13 Aether = $AeO + C_4H_4O_2$.

5) Ameisensaurer Aether (Ameisenäther, ameisensaures Aethyloxyd, *aether formicus* u. s. w.) wird gewöhnlich ohne Zusatz von Schwefelsäure durch mehrmalige Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Alkohol und conc. Ameisensäure dargestellt, das Destillat wird durch Schütteln mit Kali gereinigt. DOEBEREINER mischt 7 Th. trocknes ameisensaures Natron, 10 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol von 90 p. C. Der Aether destillirt schon bei der durch die Vermischung entstandene Wärme über. Er ist farblos, von starkem Geruch und Geschmack nach Pfirsichkernen; spec. Gew. 0,918, Kochpunkt 56°; brennt mit blauer Flamme, löst sich in 9 Th. kaltem Wasser, aber in allen Verhältnissen Weingeist und Aether; zersetzt sich leicht durch Wasser. Bei Behandlung mit Chlor giebt der Ameisenäther ausser den allgemeinen Produkten des Aethers nach MALAGUTI auch Ameisensäure und Chloräthyl. — LIEBIG fand das spec. Gewicht des Dampfes = 2,573, woraus sich berechnen lässt, dass der Aether 50,2 Aether und 49,8 Ameisensäure enthält, also wie die andern = $AeO + C_2H_2O_2$ ist.

6) Weinsaurer Aether (Weinsteinäther, weinsaures Aethyloxyd, *aether tartaricus* u. s. w.). Es ist noch sehr zweifelhaft, ob überhaupt eine neutrale Verbindung der Weinsäure mit dem Aether existire. TRENARD will zwar einen solchen durch Destillation von 7 Alkohol, 6 Weinsäure und 2 Schwefelsäure, bis zu anfangendem Erscheinen von Aether, Verdünnen des Rückstandes, Sättigen mit Kali, Abdampfen und Ausziehen mit Weingeist erhalten haben, doch soll das Produkt nach GUERIN-VARRY nur ein Gemenge von ätherschwefel- und ätherweinsaurem Kali gewesen sein.

7) Brenzweinsaurer Aether (Brenzweinäther, brenzweinsaures Aethyloxyd, *aether pyrotartaricus* u. s. w.) wird nach den Untersuchungen von GRUNER und MALAGUTI entweder direct oder so erhalten, dass man 2 Th. Brenzweinsäure mit 4 Th. Alkohol von 0,82 und 1 Th. Salzsäure unter mehrmaligem Zurückgiessen des Uebergangenen destillirt, den Rückstand mit Wasser fällt und den ausgeschiedenen Aether über Bleioxyd rectificirt. Farblos, von Calmusgeruch, scharf bitterm Geschmack, schwerer als Wasser, kochend bei 218°, nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig, nicht entzündlich,

nicht zersetzbar durch Chlor und Ammoniak, aber durch starke Mineralsäuren in der Wärme, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, besteht aus 57,43 C, 8,67 H, 33,90 O = $C_9H_{16}O_4$ oder $AeO + C_9H_6O_3$.]

8) Citronensaurer Aether (Citronenäther, citronensaures Aethyloxyd, *aether citricus*) wird entweder nach MITSCHERLICH durch Destill. von Citronensäure mit 8 Th. absoluten Alkohols bis der Siedepunkt 190° erreicht, Fällen des Rückstands mit Wasser und Schütteln des Gefällten mit Ammoniak, oder nach MALAGUTI durch Destillation eines Gemenges von 9 Citronensäure, 11 Alkohol von 0,814 und 5 Schwefelsäure bis zu $\frac{1}{2}$ und gleiche Behandlung des Rückstands erhalten — Gelblich, fast geruchlos, schwerer als Wasser, bei 283° kochend, sich aber gleichzeitig (zum Theil schon eher) zersetzend, in Wasser wenig löslich und darin allmähig zerfallend; durch Chlor und Brom nicht merklich zersetzbar, mit Jod ohne Zersetzung verbindbar, in den stärkern Säuren in der Kälte unverändert löslich, in der Hitze aber zersetzbar. Besteht nach MALAGUTI aus 51,0 C, 7,3 H, 41,7 O oder 39 Aether und 61 Citronensäure = $AeO + C_9H_6O_3$.

9) Brenzcitronensaurer Aether (brenzcitronensaures Aethyloxyd, *aether pyrocitricus*), von MALAGUTI wie der Brenzweinäther dargestellt, dem er auch in seinen Eigenschaften völlig ähnlich ist, nur dass er erst bei 225° kocht und von den Salzen der alkalischen Erden gefällt wird, was jener nicht thut. Besteht aus: 58,4 C, 7,7 H, 33,9 O = $AeO + C_9H_6O_3$.

10) Aepfelsaurer Aether ist von THENARD dargestellt und kommt, so viel bekannt ist, in allen Eigenschaften mit dem Citronenäther überein.

11) Bernsteinsaurer Aether (Bernsteinäther, bernsteinsaures Aethyloxyd, *aether succinicus*) wurde von FELIX D'ARCET ganz so dargestellt, wie der Brenzweinäther nach MALAGUTI; er wird durch Schütteln mit Wasser, Erhitzen bis zu constantem Siedepunkte und Rectification über Bleioxyd gereinigt. Er ist farblos, klar, von angenehmem Geruch, brennend säuerlichem Geschmack, kocht bei 214° , ist schwerer als Wasser. Durch Chlor wird er zersetzt unter Bildung von Salz-, Bernsteinsäure und einem gelblichen, zähen, mit Ammoniak verbindbaren Körper; mit Aetzammoniakflüssigkeit giebt er einen Körper, der wahrscheinlich dem Aetheroxamid analog ist. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 6,22 (Rechnung 6,06); er besteht aus 55,7 C, 8,5 H, 35,8 O = $AeO + C_8H_8O_3$.

[12) Benzoësaurer Aether (Benzoëäther, benzoësaures Aethyloxyd, *aether benzoicus*) wird erhalten wie Brenzweïn- und Bernsteinäther, er destillirt bei 209° über, wenn er über Bleiglätte rectificirt wird. Er bildet sich auch durch Vermischung von 1 At. Chlorbenzoyl mit 2 At. absolutem Alkohol; dabei wird Erhitzung und gleichzeitige Bildung von Salzsäure beobachtet — keine andern Nebenprodukte. Farblos, dickflüssig, von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch, stechendem Geschmack, schwerer als Wasser,

unzersetzt destillirbar, mit Flamme brennbar, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Besteht nach **LIEBIG** und **WOEHLER** aus 72,5 C, 6,7 H, 20,8 O oder 24,6 Aether, 75,4 Benzoësäure = $\text{AeO} + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Das spec. Gew. des Dampfes fand **DUMAS** = 5,40, die Rechnung fordert 5,24.

13) Zimmtsaurer Aether (Zimmtäther, Cinnamyläther (?), zimmtsaures Aethyloxyd) wurde von **HERZOG** wie der vorige dargestellt; er wurde durch weinsteinsaures Kali von der freien Säure befreit, umdestillirt und über Chlorcalcium rectificirt. Er ist farblos, sehr schwer (1,13) von süßlich zimmtartigem Geruche, an der Luft unveränderlich; bei 210° kocht er und verhält sich sonst wie der vorige. Besteht aus 75,1 C, 6,9 H, 18,0 O = $\text{AeO} + \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

14) Baldriansaurer Aether (Baldrianäther, baldriansaures Aethyloxyd) wird nach **HENRY** *) erhalten, wenn man 4 Th. baldriansaures Natron mit 2 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol destillirt. Die obere Schicht des erhaltenen Destillats wird durch Schütteln mit Kali gereinigt und über kohlenensaures Kali rectificirt. — Farblos, von durchdringendem Geruche, spec. Gew. = 0,84, nach **GROTE** und **OTTO** = 0,89 bei 13°. Besteht nach **GROTE** und **OTTO** aus 28,5 Aether und 71,5 Baldriansäure = $\text{AeO} + \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$.

15) Chinasaurer Aether soll nach **HENRY** und **PLISSON** fest sein, ist aber nicht näher untersucht.

16) Stearinsaurer Aether (talg- oder stearinsaures Aethyloxyd), von **LASSAIGNE** durch Kochen von 1 Stearinsäure mit 4 Alkohol von 90 p. C. und 4 conc. Schwefelsäure dargestellt, und durch Schütteln mit Wasser gereinigt; fest, wachsähnlich, geschmacklos, von schwachem Geruch, leichter als Wasser, schmelzbar bei 27°, bei 165° kochend und fast ganz ohne Veränderung destillirbar. Aus Alkohol ist er in Nadeln krystallisirbar, durch Wasser wird er nicht zersetzt, aber durch Alkalien. Enthält 87,7 p. C. Stearinsäure, ist also = $2\text{AeO} + \text{St}$, wie die andern neutralen stearinsaur. Salze.

17) Margarinsaurer Aether und die beiden Folgenden hat **LAURENT** eben so, aber mit Hülfe der Salzsäure dargestellt. Jener bildet vierseitige, in der Handwärme schmelzende, unverändert sublimirbare Nadeln. Wird durch wässerige Alkalilösungen nicht zersetzt, wie die beiden Folgenden.

18) Oelsaurer Aether ist farblos, flüssig, viel leichter als Wasser (0,871), wird an der Luft nicht dick.]

19) Elaidinsaurer Aether ist gelblich, ölig, geruchlos, von einem spec. Gew. = 0,868, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Besteht aus 77,2 C, 12,4 H, 10,4 O = $\text{C}_{30}\text{H}_{76}\text{O}_4$ oder $\text{AeO} + \text{El}$, nach **LAURENT**'s Formel der Elaidinsäure.

*) Nicht **FREMY**, wie man irrthümlich hie und da findet.

20) Oenanthsaurer Aether (Oenanthäther, önanthsäures Aethyloxyd) ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöls, seine Bereitung daraus wird daher später erwähnt werden. Man kann ihn aber auch durch Schmelzen von 5 Th. ätherschwefelsauren Kali mit 1 Th. Oenanthsäurehydrat bei 150° und Reinigen der erhaltenen öligen Flüssigkeit mit kohlenurem Natron erhalten. Er ist farblos, dünn, von starkem Weingeruch und scharfem Geschmack; spec. Gew. 0,86, Kochpunkt $225-230^{\circ}$. Löst sich nicht in Wasser, aber in Aether und Alkohol, wird nicht von kohlenurem Alkalien und Ammoniak, aber von ätzenden fixen Alkalien zersetzt. Chlorgas zerstört nach MALAGUTI nicht nur den Aether, sondern auch die Säure und giebt damit ein Produkt, welches von Kali in Chlorkalium, essigsäures Kali und einen Körper $C_{14}H_{22}Cl_4O_2$ (Chlorönanthsäure) zerlegt wird. Besteht nach LIEBIG und PELOUZE aus 72,5 C, 11,9 H, 15,6 O = $AeO + C_{14}H_{22}O_2$.

21) Korksaurer Aether (korksäures Aethyloxyd) erhielt LAURENT durch Destill. von 2 Th. Korksäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol; der Aether bleibt zurück, wird mit Wasser und Kalilauge gewaschen und durch Chlorcalcium entwässert. — Farblos, flüssig, von schwachem Geruch und ranzigem Geschmack, kaum schwerer, als Wasser, bei 260° unverändert destillirbar, in Wasser unlöslich, nicht zersetzbar durch wässrige, wohl aber durch alkoholische Kalilauge; conc. Schwefel- und Salpetersäure zerstören nur das Aethyloxyd. Chlor erzeugt damit in der Wärme unter Salzsäureentwicklung einen chlorhaltigen Körper (Chlorkorksäureäther?), der noch nicht näher untersucht ist. Besteht aus 63,0 C, 9,8 H, 27,2 O = $C_{12}H_{22}O_4$ oder $AeO + C_8H_{12}O_3$.

22) Kamphersaurer Aether (kamphersäures Aethyloxyd), von MALAGUTI durch Destillation der Aetherkamphersäure erhalten, und durch Auflösen in absolutem Alkohol, Krystallisirenlassen der freien Kamphersäure, Fällen der Flüssigkeit mit Wasser, Kochen des Gefällten mit Kalilauge und Umdestilliren gereinigt. Dicker, gelbliches Oel von äusserst unangenehmem Geruche, bitterem Geschmacke, schwerer als Wasser, bei $285-287^{\circ}$ ziemlich unzerstört destillirbar, mit Flamme brennbar; wird durch Ammoniak, Salpeter- und Salzsäure gar nicht, durch Schwefelsäure in der Wärme, durch Kali nur bei längerem Kochen zersetzt. Chlor bildet damit unter Entwicklung von Salz- und Essigsäure einen neuen neutralen, nicht flüchtigen Körper. — Besteht aus 65,9 C, 9,4 H, 24,7 O = $AeO + C_{10}H_{14}O_3$.

23) Naphthalinsaurer Aether (dekatetrylsaures Aethyloxyd, BERZELIUS) ist von LAURENT durch Kochen von Naphthalinsäure mit Alkohol und Salzsäure und Fällen der Flüssigkeit mit Wasser als schwere ölige Flüssigkeit erhalten worden.

24) Schleimsaurer Aether (schleimsäures Aethyloxyd). MALAGUTI löste 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. Schwefelsäure bei gelinder Hitze

auf, mischte die erkaltete schwarzrothe Lösung mit 4 Th. Alkohol von 0,814 und liess stehen. Es bildet sich eine krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. — Vierseitige, abgestumpfte, farb- und geruchlose, wenig schmeckende Prismen, bei 158° schmelzbar, bei 135° wieder erstarrend, nicht flüchtig, sondern bei 170° in Alkohol, Wasser, Kohlen-, Essig-, Brenzschleimsäure u. s. w. zersetzbar, spec. Gewicht 1,17. Aus kochendem Wasser, worin sich der Aether ziemlich gut löst, schießt er in rhombischen Prismen an, deren spec. Gew. 1,32, deren Schmelzpunkt auch 158°, aber der Erstarrungspunkt 122° ist. Diese letztern Krystalle sind daher wahrscheinlich schleimsaurer und die aus Alkohol erhaltenen paraschleimsaurer Aether. Der schleimsaure Aether löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, gar nicht in Aether, wird von Alkalien leicht zersetzt; Chlor macht ihn in kaltem Alkohol leicht löslich, ohne ihn scheinbar, selbst im Schmelzen, anzugreifen. Besteht aus 45,6 C, 6,8 H, 47,6 O = $C_{10}H_{18}O_8$ oder $AeO + C_6H_8O_7$.

25) Brenzschleimsaurer Aether (brenzschleimsaures Aethyloxyd) wird nach MALAGUTI dargestellt wie Brenzschleimäther, nur dass man zuletzt destillirt, so lange das Destillat noch ungefärbt erscheint und den Aether nicht aus dem Rückstande, sondern aus dem Destillate durch Wasser fällt. Der ölige Aether erstarrt schnell zu Blättern, die man mit Wasser wäscht und mehrmals umdestillirt. — Farblose, 4—6seitige Blätter, fettig anzufühlen, von eigenthümlichem Geruch, kühlendstechendem Geschmack, bedeutend schwerer als Wasser (1,297), bei 34° schmelzbar, bei 208—210° unverändert destillirbar, entzündlich, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, durch Alkalien und conc. Säuren zersetzbar. Besteht aus 60,3 C, 5,8 H, 33,9 O = $C_{14}H_{16}O_6$ oder $AeO + C_{10}H_6O_4$. — Trocknes Chlorgas wirkt ganz eigenthümlich auf diesen Aether. Es wird, bei gehöriger Abkühlung und Abwesenheit von Wasser ohne alle Salzsäureentwicklung absorbirt und ein gelbes Oel gebildet, welches man durch einen Strom trockner Luft von Chlorüberschuss befreit. Es ist dann farblos, von schwachem Geruch, lange anhaltendem bitterm Geschmack, neutral, nicht flüchtig, in der Hitze unter Salzsäurebildung zersetzbar, von einem spec. Gew. = 1,496. Es zieht an der Luft Wasser an, wird milchig und zersetzt sich damit; Alkohol und Aether lösen es auf. Warme concentrirte Kalilauge scheidet daraus ein weisses Coagulum aus, welches sich durch Kochen mit Wasser unter Alkoholentwicklung wieder löst; die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium und ist roth gefärbt. Ammoniakhaltiger absoluter Alkohol löst die Substanz auf und zerlegt sie ohne Gasentwicklung unter Bildung von Salmiak, Cyanammonium und Kohle. Der Körper besteht aus 30,1 C, 2,8 H, 17,3 O, 49,8 Cl = $C_{14}H_{16}O_6Cl_8$. MALAGUTI sieht ihn als $AeO + C_{10}H_6O_4Cl_8$, d. h. als Verbindung von Aether mit einer hypothetischen Chlorbrenz-

schleimsäure (*acide chloropyromucique*) an. Diess ist jedoch noch nicht hinlänglich erwiesen. Man kann eben so gut $\text{AeO} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5 + \text{C}_2\text{Cl}_2$, d. h. brenztraubensaurer Aether + Kohlenstoffchlorid annehmen, was die Zersetzungsweisen auch erklärt *).

26) Cyanursaurer Aether (Cyanäther, zweifach cyanursäures Aethyloxyd), von WOEHLER und LIEBIG durch Destillation von wasserfreier Cyanursäure und Auftragen des Destillats in absoluten Alkohol dargestellt. Dabei zerlegt sich die gebildete wasserhaltige Cyansäure wieder in cyanursäures Aethyloxyd und Cyanursäurehydrat, welche sich verbinden. Als Nebenprodukt entsteht etwas Harnstoff. Man kann auch die Dämpfe destillirter Cyanursäure direct von wasserfreiem Aether absorbiren lassen und die Lösung mit etwas Alkohol vermischen. — Die Verbindung ist ein weisses Pulver, welches aus Alkohol und Aether auch in farblosen, perlmutterglänzenden Prismen krystallisirt. Geruch- und geschmacklos, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gut löslich, nicht von saurer Reaction; leicht schmelzbar, in der Hitze zum Theil unverändert sublimirbar, zum Theil in Alkohol und Cyanursäure zerfallend. Alkalien zersetzen die Verbindung in cyanursäures Salz und Alkohol, worin sich diese Verbindung sehr den neutralen Aethyloxydverbindungen nähert. Die Nichtverbindbarkeit mit Alkalien macht es unwahrscheinlich, dass dieser Körper wirklich als Aethercyanursäure zu betrachten sei $= \text{AeO} + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Aq}$. Die procentische Zusammensetzung ist nach LIEBIG und WOEHLER 35,5 C, 6,0 H, 20,6 N, 37,9 O = $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$.

4) Verbindungen des Aethers mit Alkalien.

[Nach den übereinstimmenden Versuchen von LIEBIG und LÖEWIG löst sich Kalium unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas in absolutem Alkohol auf und aus dem Alkohol krystallisirt dann eine weisse, blättrige Verbindung, welche bei 60—80° mechanisch anhängenden Alkohol entweichen lässt und dann locker, pulverig, geruchlos, ätzend, leicht schmelzbar, in der Hitze (erst über 80°) zersetzbar erscheint, durch Erwärmung mit Wasser Alkohol und Kalihydrat und durch Destillation mit Phosphorsäure Essigsäure liefert. Wird bei der Bildung dieses Aetherkali das Gefäss

*) Wenn man nach AIME eine Lösung von Cyanquecksilber in absolutem Alkohol mit Chlorgas behandelt, erhält man eine schwere, durch Wasser fällbare, bei 50° kochende, mit rother Flamme brennbare, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, welche sich von selbst unter Bildung einer in Wasser löslichen krystallinischen Substanz zersetzt. Sie soll $= 2\text{AeO} + \text{CyCl}_2$ sein; AIME nennt sie Chlorcyanäther.

Ann. des Uebers.

nicht abgekühlt, oder lässt man die Verbindung zu lange in der Wärme mit Alkohol in Berührung, so bilden sich weitere Produkte — Aldehydharz, Essigsäure u. s. f., ganz ähnlich, wie wenn man Kalihydrat direct mit Aether oder Alkohol mischt und längere Zeit stehen lässt. — Eben so wird ein Aethernatron erhalten. — GUERIN-VARRY beobachtete ebenfalls Wasserstoffentwicklung bei Auflösung des Kalium in Weingeist, aber er erwärmte bis 100°. Beim Erkalten erhielt er ebenfalls krystallinische Ausscheidungen, die er für kryst. Kalihydrat ansah. Durch Sättigung des Kalis mit Kohlensäure, Destillation und Behandlung des Destillats mit Chlorcalcium erhielt er 2 verschiedene Flüssigkeiten, welche nicht mit Aether übereinkamen, aber auch nicht kohlensaurer Aether sind. Die minder flüchtige war von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, mit Wasser und Alkohol mischbar. Die flüchtigere war sehr leicht (0,799), farblos, von durchdringendem Geruch, nicht sehr scharfem Geschmack, brennbar, bei 90° kochend, bei — 20° noch nicht erstarrend. Die Analysen führten zu der Formel $C_{11}H_{14}O_6$. — Auf der Bildung von Aetherkali beruhen mehrere Erscheinungen bei Reinigung des Aetzkalis durch Alkohol, nämlich die Entwicklung von Alkohol und brennbarem Gase beim Abdampfen, die Bildung von Essigsäure und kohlensaurem Kali und Ausscheidung von Kohle. Der Alkoholverlust, welchen man zuweilen bei Entwässerung des Alkohols durch wasserfreie Kalkerde erleidet, beruht ebenfalls auf Bildung einer Verbindung, welche sich bei 130° nicht zersetzt, aber bei Erwärmung mit Wasser Alkohol ausgiebt.]

5) Verbindungen des Aetherradikals mit Salzbildern.

[Die hier abzuhandelnden Verbindungen sind dem Aether coordinirt, d. h. sie enthalten statt des Sauerstoffs im Aether einen Salzbilder; ist also der Aether Aethyloxyd, so haben wir hier Aethylchlorür u. s. f. Im wasserhaltigen Zustande oder in Auflösung lassen sich diese Körper als Verbindungen des Aethers mit Wasserstoffsäuren ansehen; nach der Ansicht von DUMAS sind sie Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Aetherin. Mehrere dieser Körper (z. B. Aethylcyanür, Aethylsulfid) verbinden sich mit der entsprechenden Wasserstoffsäure zu Körpern, welche den schwefelwasserstoffsäuren Schwefelmetallen analog sind. — Im Allgemeinen bilden sich diese Verbindungen durch Behandlung von Alkohol oder Aether mit Wasserstoffsäuren, durch Behandlung der Aetherarten mit Chlor-, Schwefelmetallen u. s. w. Directe Einwirkung der Salzbilder auf Aether bewirkt wegen zu energischer Einwirkung die Bildung solcher Verbindungen gar nicht, oder nur im Gemenge mit vielen Nebenprodukten. Das Letztere gilt auch von der Behandlung des Alkohols mit Salzbildern.]

1) Chloräthyl (leichter Salzäther, Chlorwasserstoffäther, Aethylchlorür, *aether muriaticus*, *éther hydrochlorique*, *hydrochlorate d'éthérée*, *muriatic ether*, *chloride of ethyl*). Ueber die Bildung dieses Körpers im Allgemeinen gilt das oben Gesagte. Man kann hiernach sehr verschiedene Darstellungsweisen befolgen, bei welchen allen sorgfältige Abkühlung der Vorlage durch Kältemischungen die Hauptsache ist. Beigemengten Alkohol und Wasser kann man in einer interponirten Wulfschen Flasche mit Wasser condensiren. BOULLAY sättigt ganz absoluten Alkohol mit trockenem Salzsäuregas und destillirt. Andere nehmen flüssige Salzsäure, oder destilliren Schwefelsäure mit Alkohol und Kochsalz, oder endlich stark negative Metallchloride mit Alkohol. Durch Rectification über etwas Kali ist das Chloräthyl von freier Säure zu befreien. — Es ist farblos, von knoblauchartigem Geruch und scharfem Geschmack, kocht schon bei $+ 12^{\circ}$, ist daher im Sommer nur durch stete künstliche Abkühlung flüssig zu erhalten. Das spec. Gew. wird sehr verschieden angegeben; GEHLEN fand es 0,805 bis 0,845. Das spec. Gew. des Dampfes ist 2/219. Das Chloräthyl ist mit grüner Flamme brennbar; in glühenden Röhren zerfällt es in gleiche Vol. ölbild. Gas und Salzsäuregas. Es ist neutral, löslich in 2 Th. Wasser und in allen Verhältnissen von Alkohol. Ein Gemenge von Chlorgas und Chloräthylgas verpufft im Sonnenlicht; lässt man Chlor erst im Dunkeln auf Chloräthyl wirken und bringt dann ans Licht, so bildet sich nach LAURENT Salzsäure und $C_2 Cl_6$. Schwefelsäure zerstört das Chloräthyl gänzlich. Salpetersäure zersetzt es in Salzsäure, Chlor und etwas Salpeteräther. Alkalien wirken langsam zersetzend unter Bildung von Alkohol und Chlormetall. Kalium zerlegt nach LOEWIG das Chloräthyl indem sich Chlorkalium und Aethylkalium bildet, dabei entwickelt sich, wenn die Masse durch Aether etwas verdünnt gehalten wird, kein Gas. Destillirt man den Aether ab, so erhält man eine Salzmasse, aus welcher Wasser Chlorkalium auflöst, während es das Aethylkalium unter Wasserstoffentwicklung in Aethyl und Kali zerlegt*). Das Chloräthyl ist nicht direct analysirt, aber aus seinen Zersetzungen geht hervor, dass es $= C_4 H_{10} Cl_2$ sein müsse, und dass 1 Vol. Aethyl und 1 Vol. Chlor 2 Vol. Chloräthyl bilden, womit auch das spec. Gewicht des Dampfes übereinstimmt.

*) Von den hier bemerkten Verbindungen ist nur so viel bekannt, dass das Aethylkalium fest, die Haut ätzend, in der Hitze sehr zersetzbar ist. Das Aethyl, welches LOEWIG für das isolirte Radikal des Aethers hält — obgleich hier vielleicht dasselbe gilt, wie vom isolirten Benzoyl —, ist eine leichte, flüchtige, seifenartig riechende, schwach schmeckende Flüssigkeit, welche Papier wie ätherische Oele vorübergehend befleckt.

Anm. des Uebers.

2) Bromäthyl (Bromwasserstoffäther, Aethylbromür, *Aether hydrobromicus* u. s. w.) wurde von SERULLAS erhalten, indem er 40 Th. Alkohol von 0,84 und 1 Th. Phosphor in eine Retorte brachte, allmählig 7—8 Th. Brom zusetzte und destillirte. Der Phosphor dient nur um die Bildung von Bromwasserstoff zu vermitteln, indem sich zugleich phosphorige Säure bildet. Es wird wie die vorige Verbindung gereinigt, ist schwerer als Wasser, wird von Wasser nicht zersetzt, kommt sonst mit dem Chloräthyl überein.

3) Jodäthyl (Jodwasserstoffäther u. s. w.) kann wie Bromäthyl, oder durch Destillation war 1 Th. Alkohol mit $2\frac{1}{2}$ Th. Jodphosphor, oder durch Destill. von Jodwasserstoffsäure mit Alkohol erhalten werden. Farblos, sehr schwer (1,92), erst bei $64,8^{\circ}$ kochend; der Dampf hat ein spec. Gew. = 5,47. Jodäthyl lässt sich nicht entzünden, in glühenden Röhren setzt es Kohle und eine eigenthümliche, jodhaltige, schmelzbare, wachsähnliche Masse ab; an der Luft wird es roth. Kalium wirkt nicht darauf, Chlor, Salpetersäure und Alkalien nur wenig. In Wasser löst es sich wenig, in Alkohol leicht.

4) Cyanäthyl (Cyanwasserstoffäther u. s. w.). Destillirt man nach PELOUZE ein Gemenge von Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man ein farbloses, flüssiges, stark nach Knoblauch riechendes, brennbares, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches, sehr giftig wirkendes Destillat, welches bei 82° kocht und ein spec. Gew. = 0,787 hat. Es wird von salpetersaurem Silber nicht gefällt. Mit Quecksilberoxyd soll es Cyanquecksilber, Cyanwasserstoff und Alkohol geben. Wahrscheinlich darum hält LOEWIG den Körper für eine Verbindung des eigentlichen Cyanäthyls mit Cyanwasserstoff = $\text{Ae Cy}_2 + \text{Cy}_2 \text{H}_2$. PELOUZE giebt jedoch keine andere Formel als Ae Cy_2 (gleiche Vol. ölbildendes Gas und Blausäure oder Aethyl und Cyan), womit auch das von ihm = 1,93 gefundene spec. Gew. des Dampfes stimmt. — Wenn man Oxaläther und Chloräthyl mit Cyankalium behandelt, scheint sich ebenfalls Cyanäthyl zu bilden. — GREGORY erhielt durch Fällung der alkoholischen Auflösungen von ätherschwefelsaurem Kalk und ätherschwefelsaurem Kali mit Cyaneisenkalium jedesmal 2 Verbindungen, eine niederfallende (aber in Wasser lösliche) und eine aufgelöst bleibende. Beide scheinen Cyanäthyl zu enthalten, jene in Verbindung mit Cyancalcium, Cyaneisen und Cyankalium, diese in Verbindung mit Kali, Schwefelsäure und Aether.

5) Schwefeläthyl (Schwefelwasserstoffäther, Hydrothionäther u. s. w.) wurde schon von DOEBEREINER durch Destillation eines mit Salzsäure versetzten Alkohols mit Schwefelkalium erhalten. Auch Chloräthyl liefert bei Vermischung mit alkoholischer Lösung von Schwefelkalium, Chlorkalium und Schwefeläthyl. Nach LOEWIG ist es wahrscheinlich, dass es mehrere Verbindungen des Schwefels mit Aethyl gebe. Wenn man ätherschwefelsaures Kali, oder noch besser Oxaläther mit Schwefelkalium destillirt, so erhält

man allemal ein Schwefeläthyl, dessen Schwefelung sich nach der des Schwefelkaliums richtet. So giebt z. B. das durch Reduction von schwefelsaurem Kali mit Wasserstoff dargestellte Schwefelkalium wahrscheinlich einfach Schwefeläthyl; durch Vermischung weingeistiger Lösungen von Oxaläther und 5fach Schwefelkalium erhält man einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen, süß schmeckenden, unter Entwicklung schwefliger Säure verbrennenden Niederschlag, wahrscheinlich 5fach Schwefeläthyl. Am genauesten untersucht hat LOEWIG das zweifach Schwefeläthyl, welches 52,2 p. C. Schwefel enthält und = AeS_2 ist. Es wurde erhalten durch Destillation von Oxaläther mit dem Schwefelkalium, welches durch Reduction einfach schwefelsauren Kalis mittels Kohle dargestellt war. Durch Kali gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet ist es farblos, leichter als Wasser, von süßem Geschmack, unerträglichem Asa foedita-Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit blauer Flamme brennbar, an der Luft unveränderlich. Von Alkalien wird es langsam, von Quecksilberoxyd gar nicht zersetzt, von alkoholischer Bleizuckerlösung gelb gefällt. ZEISE erhielt etwas andere Resultate. Er destillirte ätherschwefelsaures Kali mit wässerigen Lösungen von 3fach und 5fach Schwefelkalium, im letztern Falle wurde stets Schwefel abgeschieden, im erstern nicht. Vermischt man ätherschwefelsaures Weinöl mit einer alkoholischen Lösung von 3fach Schwefelkalium, so setzt sich allmählig ätherschwefelsaures Kali ab; es muss daher andererseits dreifach Schwefeläthyl entstanden sein. Wasser fällt auch aus der Flüssigkeit ein gelbliches Oel von Zwiebelgeruch, welches schwerer als Wasser, in Wasser nicht, aber in Alkohol löslich, für sich nicht destillirbar ist. Die alkoholische Lösung dieses sogenannten Thialöls wird von Aetzkali nicht zersetzt; aber in wässriger Kalilauge löst sich das Oel und in der Lösung bildet sich an der Luft unterschwefligsaures Kali. — Durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit zweifach Schwefelbaryum erhielt ZEISE nur ein Gemenge von Mercaptan und dreifach Schwefeläthyl (Thialöl).]

6) Schwefelwasserstoff — Schwefeläthyl (Aethylschwefelwasserstoffsäure, Aethyl-Sulphydrat, Mercaptan). Diese interessante Verbindung wurde von ZEISE zuerst durch Destillation von Schwefelwasserstoff — Schwefelbaryum (oder — Schwefelkalium) mit ätherschwefelsaurem Kali dargestellt. Jener hielt sie anfänglich für die Verbindung eines Radikals Mercaptum ($C_4H_{10}S_2$) mit Wasserstoff, da sie sich unter Wasserstoffentwicklung mit Basen verbindet. Es ist aber klar, dass die Formel $AeS + SH_2$ Alles viel einfacher erklärt. Es tritt dann bei Einwirkung von Basen nur der Schwefelwasserstoff in Wirkung, vertauscht seinen Wasserstoff gegen ein Metall und man hat eine Verbindung von Schwefeläthyl mit einem Schwefelmetall. Vorzüglich ZEISE hat bis jetzt das Mercaptan und seine Verbindungen untersucht.

Man kann das Mercaptan auf verschiedene Weisen darstellen; die Methode von ZEISE ist die umständlichste; sie beruht auf der Destillation eines Gemenges von ätherschwefelsaurem Kalk mit Baryumsulfhydratlösung. Letztere muss von der Art sein, dass sie auf je 100 Th. des Kalksalzes, $15\frac{1}{2}$ Th. schwefelsauren Baryt geben würde. Das Destillat wird durch Quecksilberoxyd gereinigt. Mit diesem verbindet sich das Mercaptan sehr heftig und unter Erhitzung. Die Masse wird geschmolzen, bis 114° erhitzt, das Flüssige vom Schwefelquecksilber abgegossen, nach dem Erstarren zerrieben, mit Alkohol gewaschen, wieder zerrieben, mit Quarzpulver gemengt und bei $+85^{\circ}$ durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — LIEBIG übersättigt eine Kalilauge von 1,28 (auch Barytwasser) mit Wasserstoffsulfid und destillirt sie bei stark abgekühlter Vorlage im Wasserbade mit einem gleichen Vol. einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kali von gleichem spec. Gew. Ist bei dieser Bereitungsart doppelt Schwefelkalium oder Schwefelbaryum gegenwärtig, so entsteht Thialöl als Nebenprodukt. — WOEHLER sättigt das zur Aetherbereitung dienende Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure mit Kali, filtrirt, setzt Kali in Ueberschuss zu, sättigt mit Schwefelwasserstoff und destillirt. Das Mercaptan wird am besten über seiner eignen Quecksilberverbindung rectificirt.

Das Mercaptan ist farblos, flüssig, von zwiebelartigem Geruch und Geschmack, einem spec. Gew. = 0,842 bei 15° . Es ist mit blauer Flamme brennbar, kocht nach ZEISE bei 62° , nach LIEBIG bei 36° und verdunstet schon in raschem Luftwechsel so stark, dass es halbfest wird. Durch Erkältung auf -22° erstarrt es nicht. Der Dampf hat nach BUNSEN ein spec. Gew. = 2,11. Mercaptan ist neutral, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, löst Schwefel und Phosphor unverändert auf, Alkalien wirken nicht darauf, überhaupt nur diejenigen Basen, welche von Wasserstoffsulfid in Schwefelmetalle verwandelt werden. Die Salze dieser Basen fallen auch die Mercaptanlösung. Am heftigsten verbindet sich Quecksilberoxyd damit. Kalium und Natrium geben damit unter Wasserstoffentwicklung eine Verbindung. Diese Verbindungen (von ZEISE früher *Mercaptide* genannt), deren Constitution oben angeführt worden ist, sind im Allgemeinen farblos, oder gelb, meist in Weinggeist, aber nur wenn das Metall alkalisch ist, in Wasser löslich, in der Wärme schmelzbar und, zum Theil unter Entwicklung von Mercaptan zersetzbar, leicht entzündlich. Erhitzt man die Lösung der Kaliumverbindung über einen gewissen Punkt, so fällt sie Bleisalze nicht mehr gelb, sondern weiss und Quecksilberchlorid ziegelroth. — Das Mercaptan besteht nach ZEISE aus 39,26 C, 9,63 H, 51,11 S = $C_4H_{10}S + SH_2$; ist also ganz das Analogon des Alkohols; da es sich trotzdem ganz anders verhält, hält diess BERZELIUS für einen neuen Beweis seiner Ansicht, dass

Alkohol nicht Aetherhydrat sei, sondern nur diesem (welches noch nicht isolirt sei) isomerisch *).

[7] Selenäthyl (Selenwasserstoffäther u. s. w.) hat Löwic in einer dem Schwefeläthyl ganz ähnlichen Form erhalten, indem er ätherschwefelsaures Kali mit dem aus selenigsaurem Kali durch Kohle reducirten Selenkalium destillirte.]

Capitel IV.

Produkte tiefer eingreifender Wirkung wasserentziehender Substanzen auf Alkohol und Aether.

[Es ist bereits erwähnt worden, dass Schwefelsäure, wenn sie bei zu grosser Hitze und in zu grosser Menge auf Alkohol und Aether einwirkt, nicht blos Aether, sondern auch ölbildendes Gas erzeugt, ein Umstand, der zu der Annahme, dass Aether ein Hydrat des letztern sei, Veranlassung gegeben hat. Dabei wird auch die Schwefelsäure selbst mehr oder weniger zersetzt. Je nachdem nun die Wirkung der Schwefelsäure blos durch Erhöhung der Temperatur verstärkt, oder zugleich dadurch verändert wird, dass man die Concurrenz des Wassers ausschliesst, erhält man verschiedene Reihen von Produkten. Erlitzt man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, ganz von der Art, wie es zur Aetherbereitung dienen kann, über 150°, so wird die gebildete Aetherschwefelsäure wieder zersetzt und zunächst unter Entwicklung von schwefliger Säure Aetherol und Aetherin, zum Theil in Verbindung mit Aetherschwefelsäure (als schweres Weinöl) bleibend gebildet; bei steigender Temperatur erscheinen daneben unter fortschreitender Zersetzung das süsse Weinöl und ölbildendes Gas, welches letztere bei 200° fast das alleinige Produkt bildet. In der Flüssigkeit findet sich bei 170° eine Säure, welche der Aetherschwefelsäure sehr ähnlich ist. Uebrigens färbt sich die Säure bei höheren Temperaturen schwarz, was von einem durch

*) Wenn man Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure und Alkohol destillirt, und das Destillat mit Wasser vermischt, scheidet sich ein nach *Asa foedita* riechender, süsslich schmeckender, bei 66 — 72° kochender Aether ab, welcher durch Schütteln mit Wasser von Aethyloxyd gereinigt wird. Alkalien wirken nicht darauf, Kalium aber bedeckt sich darin mit einer gelben Rinde. Man hielt die Verbindung für Schwefelcyanäther, aber *LIEBIG* hat sie stickstofffrei gefunden, sie mag daher wohl ein Gemenge von Schwefeläthyl und Mercaptan sein.

Anm. des Uebers.

Wasser in schwarzen Flocken fällbaren Körper, wahrscheinlich Huminsäure, herrührt. Wir haben hier zwei parallellaufende Reihen von Produkten, von denen die eine sich einfach durch fortschreitenden Wasserverlust auf katalytischem Wege, die andere aber nur durch Entziehung von Wasserstoff durch Oxydation auf Kosten der Schwefelsäure erklären lässt. Einerseits nämlich Alkohol $C_4 H_{12} O_2$, Aether $C_4 H_{10} O$, Aetherol oder ölbildendes Gas $C_4 H_8$. Andererseits Aetherol $C_4 H_8$, süßes Weinöl $C_4 H_6$, Huminsäure $C_4 H_4 O$. Die Entwicklung schwefliger Säure beginnt daher auch erst, wenn bereits Aetherol in der Flüssigkeit anwesend ist. Anders gestaltet sich die Sache bei Abwesenheit alles Wassers; wasserfreie Schwefelsäuredämpfe in wasserfreiem Alkohol oder Aether geleitet, bilden keineswegs Aetherschwefelsäure (wenigstens nur in geringer Menge) damit, sondern eine oder mehrere Säuren, in denen nicht mehr Schwefelsäure, sondern meist Unterschwefelsäure, auch der Aether, wenn auch den Stoffverhältnissen nach, aber nicht als solcher, d. h. wieder als Alkohol abscheidbar, vorhanden ist — Aethionsäure und Isäthionsäure. Es ist in diesem Falle wahrscheinlich, dass der Alkohol oder Aether sogleich in Wasser und Aetherin zerlegt werde, dass sich das Aetherin oder ölbildende Gas direct mit der Schwefelsäure zu der von REGNAULT isolirt dargestellten Verbindung vereinige, welche aber durch das anwesende Wasser sogleich in Isäthionsäure verwandelt wird. — Man sieht, dass in diesem ganzen Abschnitte das ölbildende Gas oder ein demselben isomerischer Körper eine grosse Rolle spielt. Dieser Körper tritt, wenn er auch nicht mit DUMAS als Radikal des Aethers betrachtet werden soll, in der That nach BERZELIUS in mehreren Verbindungen, die das ölbildende Gas zum Theil eingeht, als Radikal auf. Als solches wird er daher Aetherin (DUMAS) oder consequenter Elayl (BERZELIUS) genannt. Die bekannten Elaylverbindungen werden den Schluss dieses Abschnittes bilden.

1) Aetherschwefelsaures Aetherol (schweres Weinöl) erscheint überall, wo Aetherschwefelsäure stark erhitzt wird, also auch bei trockner Destillation der ätherschwefelsauren Salze, namentlich bei Ueberschuss von Basis, z. B. des basischen Bleisalzes. Zusatz von Kalk (nach LIEBIG, um die schweflige Säure zu absorbiren) verminderte in MARCHAND'S Versuchen die Ausbeute. Uebrigens bildet sich diese Verbindung schon in sehr geringer Menge durch blosse Vermischung von Alkohol und Schwefelsäure. MARCHAND glaubt nicht, dass sie erst bei Erhitzung dieses Gemenges entstehe oder sich vermehre, da man die andern Produkte dieser Erhitzung, schweflige Säure, ölbildendes Gas, Kohlensäure, Alkohol und Aether durch glühende Röhren leiten könne, ohne dass sich schweres Weinöl bildet. Es ist indessen bekannt, dass sich Weinöl durch Destillation eines Gemenges von $2\frac{1}{2}$ Schwefelsäure und 1 Alkohol von 0,833 in Verbindung mit Aether und schwefliger Säure erhalten lässt. Auch bei Vermischung von Aether

mit wasserfreier Schwefelsäure entsteht Weinöl neben der Aethionsäure. Jedenfalls ist die Verbindung durch Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im *Vacuo* über Schwefelsäure zu reinigen. SERULLAS hat dabei eine smaragdgrüne Färbung beobachtet, welche durch Absorption von Luft wieder verschwinden soll. — Das schwere Weinöl ist dickflüssig, grünlich oder farblos, von durchdringend-aromatischem Geruch und pfeffermünzähnlichem Geschmack, einem spec. Gewicht = 1,133, bei ziemlich hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Das ätherschwefelsaure Aetherol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; durch längere Berührung oder Kochen mit Wasser zerfällt es in Aetherschwefelsäure und ein leichtes, oben schwimmendes Oel; auch durch Kali wird letzteres in Freiheit gesetzt; Kalium wirkt in der Hitze gänzlich zersetzend. — Nach übereinstimmenden Analysen von SERULLAS, LIEBIG und MARCHAND besteht dieser Körper aus $54,9 \text{ SO}_3$, $33,5 \text{ C}$, $6,2 \text{ H}$, $5,4 \text{ O} = 2 \text{ SO}_3 + \text{O}_8 \text{ H}_{18} \text{ O}$ oder $\text{Ae O} + 2 \text{ SO}_3 + \text{C}_4 \text{ H}_8$.

2) Süßes Weinöl (Aetherol, Aetherin, Aetheron). Unter diesem Namen versteht man mehrere Substanzen. Zunächst den öartigen Körper, welcher sich bei Zersetzung des vorigen durch Wasser abscheidet. Derselbe theilt sich bald in einen festen und einen flüssigen Antheil; welche man beide durch künstliche Erkältung und Filtration scheiden kann. Jener — Aetherin genannt — bildet lange, farblose, geschmacklose, nur in der Wärme riechende, bei 100° schmelzende, bei 260° sublimirende Prismen von einem spec. Gew. = 0,98; dieser — Aetherol genannt — hat ein spec. Gew. = 0,92, ist gelblich, öartig, von eigenthümlichem Geruch, wird bei -35° fest, kocht bei 280° . — Nach den neuerdings durch MARCHAND vollkommen bestätigten Analysen LIEBIG's bestehen beide aus $85,8 \text{ C}$, $14,2 \text{ H} = \text{C}_4 \text{ H}_8$. — Es ist bereits erwähnt worden, dass MASSON durch Behandlung von Alkohol mit Chlorzink ebenfalls zuletzt ein Weinöl erhielt. Auch dieses bestand aus zwei Theilen, von denen jedoch der eine viel flüchtiger ist als der andere. Beide sind flüssig und können durch vorsichtige Destillation geschieden werden. Der flüchtigere Antheil ist farblos, von Pfeffermünzgeruch, unter 100° ohne Rückstand flüchtig, leichter als Wasser, in diesem nicht auflöslich, auf Schwefelsäure ohne Wirkung, bei -25° noch nicht erstarrend; der weniger flüchtige (von MASSON fälschlich *huile fixe* genannt) Antheil ist gelblich, geruchlos, befleckt Papier, verflüchtigt sich bei der Temperatur des kochenden Rüböls, ist leichter als Wasser, darin nicht auflöslich, und färbt Schwefelsäure dunkelroth bis schwarz, ohne sich scheinbar zu verändern. MASSON fand in dem flüchtigen Oele $84,5 \text{ C}$, $15,5 \text{ H}$, in dem weniger flüchtigen $87,5 \text{ C}$, $12,5 \text{ H}$, jenes also $= \text{C}_4 \text{ H}_7$, dieses $= \text{C}_4 \text{ H}_8$, was zusammen $2 \text{ C}_4 \text{ H}_8$ macht. Diese Resultate weichen also auf eine merkwürdige Weise von den obigen ab. — MARCHAND erhielt durch Destillation

ätherschwefelsaurer Salze mit Kalkzusatz neben Alkohol und ätherschwefelsaurem Aetherol auch eine leichte, wasserhelle, bei 300° kochende, dem Sauerkohl ähnlich riechende, entzündliche, durch Kalium zersetzbare, mit Wasser, Alkohol und Aether leicht mischbare Flüssigkeit, die er Aetheron nennt, aber wegen zu geringer Ausbeute nicht untersucht hat. — Wenn man den nach der frühern Weise gewonnenen Aether mit Kalk destillirt, oder wenn man das aus Alkohol und Schwefelsäure bereitete ölbildende Gas durch sehr kalte Röhren leitet, setzt sich ein mit Aether gemengtes Weinöl ab, welches wie Aetherol riecht, ein spec. Gew. von 0,914 hat, unverändert flüchtig ist, sich an der Luft verharzt, von Wasser nicht, besser von Alkohol und Aether, mit schwarzer Färbung, aber ohne Veränderung, von Schwefelsäure gelöst, von Aetzkali entfärbt, von Chlor verharzt, von Salpetersäure unter Entzündung zersetzt wird. Dieses Oel ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge. DUMAS und LIEBIG fanden beide darin 88,5 C, 11,5 H = C₂H₃.

3) Althionsäure (*acide althionique*). Wenn man nach REGNAULT ein Gemenge von Schwefelsäure und Aether bis zu Erscheinung von ölbildendem Gase erhitzt, die Rückstände in Wasser löst, mit Kalk sättigt, filtrirt, den Kalk durch Oxalsäure fällt, wieder filtrirt, die Flüssigkeit mit Baryt sättigt, den Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt und nun abdampft und im *Vacuo* eintrocknet, so erhält man ein schwierig in feinen Prismen krystallisirbares Barytsalz, welches im *Vacuo* 2 At. Krystallwasser abgiebt und dann wie isäthionsaurer Baryt (s. unten) zusammengesetzt erscheint. Es ist leichter löslich als ätherschwefelsaurer Baryt, zersetzt sich aber bei Erhitzung der concentrirten Lösung eben so, wie dieser. Das Kalksalz krystallisirt gar nicht, das Kupfersalz anders, als ätherschwefelsaures Kupferoxyd.

4) Oelbildendes Gas (Kohlenwasserstoff in Maximo, Aetheringas, Elaylgas; *hydrogène bicarburé, éthéréne; deutocarbohydrogen*). Von diesem Gase, welches in der folgenden Abtheilung wieder als Produkt der trocknen Destillation öfters vorkommen wird, auch aus den Lehrbüchern der anorganischen Chemie hinreichend bekannt ist, kann hier nur insofern die Rede sein, als es einerseits als letztes Zersetzungsprodukt des Alkohols auf katalytischem Wege, andererseits vielleicht als Radikal weiterer Verbindungen auftritt. Man erhält es am reichlichsten, wenn man 1 Theil absoluten Alkohol mit 4 Theilen Schwefelsäure siedet und das entwickelte Gas erst durch Schwefelsäure, dann durch Kalilauge leitet, um Alkohol, Aether und schweflige Säure zu entfernen. Es besteht bekanntlich aus C und H im Verhältniss 1:2, in seinen Verbindungen, welche es z. B. direct mit Schwefelsäure, Chlor, Brom und Jod einzugehen scheint, tritt es als C₂H₄ auf und

heisst dann Elayl, oder nach DUMAS als C_4H_8 und heisst dann Aetherin (*Ethérène*). Seine hier zu betrachtenden Verbindungen sind folgende:

a) Schwefelsaures Elayl (Aetherinschwefelsäure, saurer schwefels. Kohlenwasserstoff); wenn man nach REGNAULT in einer trocknen gebognen Röhre die Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure mit ganz trockenem ölbildendem Gase zusammenbringt, so entsteht unter Wärmentwicklung eine weisse, krystallinische, bei 80° schmelzende Verbindung, welche sich mit Wasser in Isäthionsäure verwandelt. Ihre wässrige Lösung giebt daher mit Basen isäthionsaure Salze.

b) Chlorelayl (Elaylchlorür, Chlorätherin, Chloräther, Chlorkohlenwasserstoff, Oel des ölbildenden Gases, holländische Flüssigkeit, *huile des chimistes hollandais*; *oil of the dutch chemists*, REGNAULT's chlorwasserstoffsaures Chloraldehyden). Es ist schon lange, und zuerst durch einige holländische Chemiker, bekannt, dass gleiche Volumina reines ölbildendes Gas und Chlorgas sich verbinden. Wäre das ölbildende Gas absolut rein, so würde auch nur Chlorätherin entstehen, da aber diese Bedingung äusserst schwierig zu erfüllen ist, entstehen meist durch Einwirkung des Chlors auf die begleitenden Aetherdämpfe oder die schweflige Säure mannichfache Nebenprodukte. Unter diesen sind die merkwürdigsten das bei Gegenwart von Aetherdämpfen entstehende Chlorätherol d'ARCET's *) und die bei Anwesenheit von schwefliger Säure sich bildende Chlorschwefelsäure von REGNAULT **). Man muss also das aus Alkohol und Schwefelsäure entwickelte Gas sorgfältig durch Schwefelsäure und Kalihydrat reinigen. Es bleibt dann in der Regel nur etwas Kohlenoxydgas unabsorbirt, welches bei völliger Trockenheit Chlorkohlenoxyd, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit Kohlensäure und

*) Destillirt man nach d'ARCET das rohe Chlorelayl, bis bei 85° nichts mehr übergeht, erhitzt dann den Rückstand, bis er constant bei 180° kocht und sammelt das nun Uebergehende, so erhält man eine farblose, mit grüner Flamme brennbare Flüssigkeit, welche durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure unter Abscheidung von Chlorelayl zersetzt wird. Sie enthält 34,5 C, 5,4 H, 10,8 O, 49,3 Cl = $C_4H_8OCl_2$; was BERZELIUS $C_4H_8O + C_2H_4Cl_2$ d. h. Chlorelayl-Elayloxyd interpretirt; es kann aber auch als Aethyloxyd angesehen werden, in dem 2 At. H durch Cl ersetzt sind. Anm. d. Uebers.

**) Bei Anwendung eines an schwefliger Säure reichen Elaylgases ist dem Chlorätherin eine von demselben nicht zu trennende Flüssigkeit beigemischt, deren Zusammensetzung aber = SO_2Cl_2 sein muss, da sie mit Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zerfällt; eben so mit Kali. Auch von Alkohol und Aether wird diese Säure zersetzt. Ueber Kalk und Baryt kann sie unverändert destillirt werden; mit trockenem Ammoniakgas giebt sie aber ein Gemenge von Salmiak und einer Substanz

III. Abschn. Cap. IV. Produkte tiefer eingreif. Wirk. etc. 691

Salzsäure als Nebenprodukte giebt, welche daher nie ganz fehlen*). Durch Waschen mit Wasser von Salzsäure, durch Schütteln mit Kali, Destilliren mit Wasser und Rectificiren mit Schwefelsäure von Chlor befreit, erscheint der Chloräther farblos, von eigenthümlichem Geruche, süßlichem Geschmacke, einem spec. Gew. = 1,247. Er kocht für sich bei $82^{\circ},4$, das spec. Gew. seines Dampfes ist 3,45. Er ist unverändert flüchtig, mit gewöhnlicher Flamme brennbar, zerfällt in glühenden Röhren in Salzsäure, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Kohle. Wasser und wässrige Alkalien wirken nicht ein; Ammoniakgas und Chlorelaylgas zersetzen sich zu Salmiak, Stickstoff und einem brennbaren Gase; Kalium giebt unter Wasserstoffentwicklung Chlorkalium nach LIEBIG; nach DUMAS zerfällt er dabei nur in seine Bestandtheile. Das Chlorätherin besteht nach DUMAS, REGNAULT und LIEBIG aus $24,6\text{ C}, 4,1\text{ H}, 71,3\text{ Cl} = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; nach BERZELIUS Ansicht $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$, nach DUMAS $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{Cl}_4$. REGNAULT hält es dagegen für eine Verbindung von $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ (Chloraldehyden, oder Chloracetyl nach BERZELIUS) mit H_2Cl_2 , wobei er sich auf folgende Thatsachen stützt. Alkoholische Kalilösung giebt mit dem Chlorelayl Chlorkalium (Wasser) und eine neue Chlorverbindung, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthält, als Chlorätherin; sie kommt im folgenden Capitel als Chloracetyl vor. Chlorgas wird davon absorbirt, und wirkt auf eine eigenthümliche Art zersetzend. Durch angemessene Leitung des Processes kann man nämlich Schritt vor Schritt je 2 Atome H des Radikals durch 2 Atome Chlor ersetzen, bis man am Ende auf den festen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 kommt, welcher auch von MITSCHERLICH als Endprodukt dieser Einwirkung angegeben wird. Dabei entwickelt sich natürlich Salzsäure. Die beiden Zwischenstufen sind flüssig, dem Chlorätherin ähnlich, schwerer als Wasser und erleiden durch alkoholische Kalilösung ebenfalls eine Zersetzung in Chlorkalium und eine eigenthümliche Flüssigkeit. Sie sind nach genauen Analysen von REGNAULT = $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{Cl}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2\text{Cl}_2$. Die erste dieser beiden Flüssigkeiten wird auch erhalten, wenn man die Dämpfe des oben erwähnten Chloracetyls von Antimonchlorid absorbiren lässt und dann destillirt. Sie ist schwerer als Wasser, kocht bei 115° und enthält 18,3 C, 2,3 H, 79,4 Cl. Durch alkoholische Kalilösung wird daraus eine bei $35 - 40^{\circ}$ kochende, nach Knoblauch riechende, ebenfalls schwere Flüssigkeit erhalten,

$\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2$, welche mit Wasser schwefelsauren Ammoniak liefert, also Sulfamid genannt wird. Anm. d. Uebers.

*) Indessen enthält das rohe Chlorätherin meist noch andere, wohl noch nicht durchgängig benannte Produkte, welche zum Theil Abweichungen in den Angaben über das Verhalten des Chlorätherins erklärlich machen. Anm. d. Uebers.

welche 24,9 C; 2,3 H, 74,8 Cl enthält = $C_4 H_4 Cl_4$. Diese auch von LAURENT beschriebene Verbindung nennt BERZELIUS Formylsuperchlorür, er würde also wahrscheinlich den daraus durch Kali abgetriebenen Stoff Formylchlorür nennen; B. hält nämlich diese Körper für Verbindungen eines Radikals $C_2 H_2$, Formyl, welches auch der Ameisensäure zu Grunde liegt. — Mehrere Metallchloride, z. B. Antimonchlorid und chromsaures Chromchlorid absorbiren das Elaylgas sehr heftig, was auf Bildung einer Verbindung von Chlorelayl mit dem Chlormetalle zu beruhen scheint. — Ueber die Einwirkung des Schwefelkaliums auf Chlorätherin s weiter unten Schwefelalayl.

c) Bromelayl (Bromätherin, Bromäther, Bronkohlenwasserstoff, bromwasserstoffsäures Bromätherin u. s. w.) bildet sich, wenn man ölbildendes Gas von Brom absorbiren lässt; das Produkt wird von den Nebenprodukten, über die wahrscheinlich dasselbe gilt, wie oben, durch Destillationen über Schwefelsäure und Aetzkali gereinigt. — Es ist farblos, dünnflüssig, von einem spec. Gewicht = 2,164, ätherischem Geruch, süßem Geschmack; kocht bei 129° , erstarrt bei $-12 - 15^\circ$ in kampherähnlichen Krystallen. Verhält sich chemisch ganz wie die Chlorverbindung, mit der es auch gleiche Zusammensetzung hat. Namentlich ist von REGNAULT bereits die Verbindung $C_4 H_4 Br_4 + H_2 Br$ (Acetylsuperbromid von BERZELIUS) durch Behandlung des Bromacetyls mit Brom im Sonnenlicht dargestellt und früher für Bromelayl gehalten worden.

d) Jodelayl (Jodätherin, Jodäther u. s. w.) wurde schon von FARADAY durch Zusammenbringen von Jod und ölbildendem Gase im Sonnenlichte dargestellt. REGNAULT lässt letzteres von ersterem bei $50 - 60^\circ$ absorbiren. Es sublimiren sich gelbe, farblos werdende Nadeln, und man erhält endlich ein gelbes oder weisses Pulver, welches nach Entfernung des Jodüberschusses durch Kalilauge reines Jodelayl darstellt. Dasselbe ist bei 78° schmelzbar, nur in Kohlenwasserstoffgas ohne Zersetzung sublimirbar, an der Luft allmählig unter Gelbfärbung zersetzbar, schwer entzündlich, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; riecht durchdringend, schmeckt süß. Chlor und Brom scheiden Jod ab, bilden Chlor- und Bromelayl und Chlor- und Bromjod. Uebrigens verhält sich das Jodelayl wie die vorigen.

e) Schwefelätherin. Vermischt man weingeistige Lösungen von Chlorelayl und zweifach Schwefelkalium, so scheidet sich nach LÖWIG allmählig ein weisses Pulver ab, welches durch Wasser von Chlorkalium befreit werden kann. Es ist von eigenthümlich süßlichem Geruch, in Wasser und Weingeist unlöslich, auch in der Wärme dadurch nicht veränderlich, über 100° schmelzbar, nicht destillirbar, mit blauer Flamme unter Entwicklung schwefliger Säure brennbar. Es besteht aus 26,1 C, 4,7 H, 69,2 S = C_4

$H_8 S_4$, ist also vierfach Schwefelätherin. — Bei Anwendung rohen Chloräthers zu Darstellung dieses Körpers enthält die Mutterlauge noch einen andern Körper, welcher bei Destillation mit dem Weingeiste übergeht, und aus dem Destillate durch Wasser gefällt wird. Er ist blassgelb, sehr leicht schmelzbar und entzündlich. Er besteht aus 26,3 C, 5,6 H, 68,1 S $= C_4 H_{10} S_4$, was sich als vierfach Schwefeläthyl, oder auch als schwefelwasserstoffsäures dreifach Schwefelätherin interpretiren lässt. Das oben als dreifach Schwefeläthyl erwähnte Thialöl (Schwefelöl, Lauhöl) lässt eine ähnliche Betrachtungsart zu. — Vierfach Schwefelätherin wird durch Kalihydrat selbst im Kochen nicht zersetzt, dagegen wird es von rauchender Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoff und salpetriger Säure lebhaft angegriffen und in freie Schwefelsäure und eine eigenthümliche neue Säure, welche Löwic Halbschwefelätherinschwefelsäure nennt, umgeändert. Dieselbe Verbindung bildet sich ruhiger durch Anwendung verdünnter Salpetersäure und wird dann in der Flüssigkeit aufgelöst; durch Abdampfen und mehrmaliges Wiederauflösen entfernt man die Salpetersäure, sättigt dann durch kohlen-sauren Baryt, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, lässt das neue Barytsalz krystallisiren und zersetzt es vorsichtig durch Schwefelsäure. Die neue Säure bildet schöne weisse Krystalle, ist stark sauer, in Wasser löslich und darin auch im Kochen nicht zersetzbar. Auch das Barytsalz krystallisirt gut, ist in Wasser leicht löslich, verpufft nicht auf glühenden Kohlen, giebt durch Schmelzen mit Aetzkali schwefelsauren Baryt und schwefelsaures Kali, zersetzt sich bei trockner Destillation. Seine Lösung wird von keinem andern Salze gefällt. Es enthält 41,0 Baryt, 7,3 C, 1,7 H, 29,5 O, 20,5 S $= BaO + C_2 H_6 O, S_{2\frac{1}{2}}$. Löwic erklärt diess durch $BaO, SO_3 + C_2 H_4 S_{\frac{1}{2}}, SO_3$, worin $C_2 H_4 S_{\frac{1}{2}}$ ein hypothetisches Halbschwefeläthyl darstellt.

5) Aethionsäure und Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure LIEBIG, Aethylsuperoxyd - Unterschwefelsäure BERZELIUS). MAGNUS bemerkte zuerst, dass, wenn man in künstlich abgekühlten wasserfreien Alkohol die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure leitet, allmählig eine ölige Flüssigkeit entsteht, welche neben wasserhaltiger Schwefelsäure ($SO_3 + 3 Aq$) eine neue Säure enthält, deren Barytsalz nicht krystallisirt und in trockner Form in Alkohol unlöslich ist und in der Hitze kein Weinöl liefert. In der Siedhitze geht diese Aethionsäure in eine andere, aber isomerische, Säure über, welche weniger veränderlich ist. Diese letztere — Isäthionsäure von MAGNUS — ist daher auch mehr untersucht worden und LIEBIG hat sogar zu zeigen gesucht, dass der äthionsaure Baryt von MAGNUS nur ein Gemenge von ätherschwefelsaurem und isäthionsaurem Baryt gewesen sei, in welchem nur der erstere durch Kochen zersetzt werde, woran jedoch darum noch gezweifelt werden muss, weil MAGNUS ausdrücklich Unkrystallisirbarkeit

und Unlöslichkeit in Alkohol als Charactere seines äthionsauren Baryts angeht. Das Folgende gilt also nur von der Isäthionsäure, wie sie nach LIEBIG — so wie auch durch Vermischung der oben erwähnten Elaylschwefelsäure mit Wasser — erhalten wird. — LIEBIG sättigt wasserfreien Aether bei 0° mit wasserfreier Schwefelsäure, verdünnt die syrupsdicke Masse mit Aether und dann mit Wasser, entfernt die abgeschiedene Auflösung von Weinöl in Aether, kocht dann so lange, bis weder schweflige Säure noch Alkohol mehr entwickelt werden, sättigt mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt, dampft ab, bis eine Salzhaut erscheint, welche man abnimmt, setzt ein gleiches Vol. Alkohol zu, filtrirt das ausgefällte Salz *) ab und dampft nun die Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Das Barytsalz wird dann durch Schwefelsäure zersetzt. — Die freie Säure lässt sich nicht über Syrupsdicke concentriren, ist sehr sauer, treibt die Essigsäure aus ihren Salzen, selbst Salzsäure aus dem Kochsalze, ohne Aethylverbindung als Produkte zu liefern, lässt sich in Verbindung mit starken Basen bis 300° erhitzen, ohne dass selbst bei Ueberschuss der Basis eine Spur von Alkohol oder Aether ausgetrieben würde. Die durch Schmelzen der Säure mit Kalihydrat ohne Schwärzung, aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas erhaltene Masse, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, entwickelt viel schweflige Säure. Die nach LIEBIG dargestellte Säure zersetzt sich wohl bei starker Erhitzung für sich, aber nicht durch Kochen mit Wasser; letzteres thut die aus Elaylschwefelsäure durch Wasser entstandene Säure — welche daher vielleicht Aethionsäure ist. — Die isäthionsauren Salze sind leicht löslich, krystallisirbar, ziemlich unveränderlich in der Hitze, und, abgesehen von dem veränderlichen Krystallwassergehalte, den ätherschwefelsauren Salzen isomerisch. Ihre Verschiedenheit von letzteren wird also, gestützt auf die Erscheinung beim Schmelzen mit Kalihydrat und auf die Unabscheidbarkeit von Aether, durch LIEBIG so erklärt, dass sie weder Aether, noch Schwefelsäure, sondern Elayloxyd, Unterschwefelsäure und Wasser enthalten = $C_4 H_8 O + S_2 O_3 + Ba O + Aq$. Die Säure würde dann sehr leicht durch Wasseraufnahme aus der Elaylschwefelsäure entstehen, in welcher vielleicht sogar schon Unterschwefelsäure anzunehmen ist. Dagegen bemerkt jedoch BENZELIUS, dass

*) Dieses Salz ist das Barytsalz einer ganz neuen Säure. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden vierseitigen Blättchen, ist in wässrigem Weingeist unlöslich, zersetzt sich über 100° in Wasser, schweflige Säure, Schwefel, schwefelsauren Baryt und Kohle, fällt Metallsalze nicht, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Masse, welche mit Säuren schweflige Säure entwickelt. LIEBIG fand darin 18,5 SO_3 , 44,0 $Ba O$, 3,5 C, 1,7 H, 32,3 O = $Ba O, SO_3 + CH_2 O, SO_3$.

Anm. des Uebers.

die isäthionsauren Salze selbst bei 350° kein Wasser abgeben, also nicht wohl solches fertig erhalten können; die Isäthionsäure ist daher vielleicht $C_4 H_{10} O_2 + S_2 O_5$ d. h. eine Verbindung eines Aethylsuperoxyds mit Unterschweifelsäure. REGNAULT zweifelt überhaupt, dass Unterschweifelsäure anzunehmen sei, da sich diese erst bei der hohen Zersetzungstemperatur der Isäthionsäure durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die organische Substanz gebildet haben kann.]

Capitel V.

Oxydationsprodukte des Alkohols und Aethers — Acetylverbindungen.

[Die Einwirkung oxydirender Potenzen auf Alkohol und Aether erzeugt Produkte von im Ganzen sehr grosser Verwandtschaft. Die Hauptwirkung liegt nämlich darin, dass das Radikal durch Oxydation Wasserstoff verliert, wodurch zuvörderst ein Radikal $C_4 H_6$ (Acetyl), weiterhin, aber nur in den energischeren Fällen der Einwirkung, $C_4 H_4$ ($2 C_2 H_2$, Formyl), entstehen kann. Das neue Radikal tritt aber natürlich nicht isolirt auf, sondern in vielfachen Verbindungen mit Sauerstoff und Wasser; so bestehen denn die hier zu erwähnenden Produkte hauptsächlich aus den Oxyden und Hydraten des Acetyls — deren Endpunkt wasserhaltige Essigsäure ist, während vom Formyl in einzelnen Fällen nur das Endprodukt — wasserhaltige Ameisensäure — auftritt. Essigsäure und Ameisensäure verbinden sich aber oft gleich mit einem Theile Aether und so sind die durch Gährung, Oxydation mittels Platinschwarz, Verbrennung im Glühlämpchen, Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. aus Alkohol und Aether entstehenden Produkte in der Regel so vielfach gemengt, dass bei aller Einfachheit und Uebereinstimmung der Constitution die Entwirrung nicht leicht war, und man noch heute über einige Punkte, z. B. über die eigentliche Constitution des sauren Produkts der Aetherverbrennung im Glühlämpchen noch nicht ganz einig ist. — Wir werden jetzt die Hauptverbindungen des Acetyls, so weit sie noch nicht zur Sprache gekommen sind, beschreiben. Es ist im Allgemeinen nur so viel zu erinnern, dass das Hauptverdienst um Aufstellung dieser Verbindungsreihe LIEBIG gebührt, und ferner, dass man sich das Vorkommen des Acetyls, eben so wenig, als des vorhergehenden Elays und des nachfolgenden Formyls und ihrer Verbindungen auf die hier zu erwähnenden Fälle beschränkt denken muss, da Verbindungen dieser so einfachen Radikale sich unter vielerlei Umständen bilden. Alle Fälle gehören jedoch der Zerstörung vegetabilischer Stoffe an und werden namentlich im Abschnitte von der trocknen Destillation ihre Berücksichtigung finden.]

1) Aldehyd (Acetyloxyhydrat; Hydrat der unteracetyligen Säure; Sauerstoffäther; *aldehyde*). Dieser Körper, welcher zu dem hypothetischen Acetyl (*aldehydène* REGNAULT'S) in demselben Verhältnisse steht, wie Alkohol zu Aethyl, bildet sich jedenfalls allemal zuerst bei Einwirkung oxydirender Stoffe auf Alkohol, von dem er sich nur durch ein *minus* von 4 Atomen H unterscheidet. Ausser den erwähnten Fällen entsteht er daher auch, wenn verdünnte Salpetersäure, Chlor und Brom auf Weingeist einwirken. Er verwandelt sich durch einfache Oxydation in Essigsäure, daher bei blosser Concurrenz von Alkohol und Sauerstoff zuletzt nur wasserhaltige Essigsäure entsteht; Aldehydbildung muss aber vorausgehen. Aldehyd entsteht aber auch bei Zersetzung des Aethers in glühenden Röhren, bei trockner Destillation des Holzes u. s. w. Aldehyd ist dem Essigäther isomerisch, hat aber nur das halbe Atomgewicht des letztern; dieser letztere entsteht daher wohl nicht gleichzeitig mit dem Aldehyd, sondern erst durch Einwirkung von Essigsäure auf den Aether. Auch das Acetal, welches als basisch essigsaurer Aether betrachtet werden kann, ist gewiss nur secundär. Die Ameisensäure bildet sich ebenfalls durch weitere Zersetzung des Aldehyds, wobei vielleicht wegen der gleichzeitigen Bildung von Kohlensäure, am besten angenommen wird, dass 1 Atom Aldehyd mit 8 Atomen Sauerstoff in 1 Atom Ameisensäure und 2 Atomen Kohlensäure zerfällt.

Aldehyd ist zwar jedenfalls neben Acetal in dem von DÖBEREINER entdeckten Sauerstoffäther vorhanden, doch ist er von LIEBIG zuerst isolirt und als eigenthümlich nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung destillirt man 4 Theile Alkohol von 80 p. C., 6 Theile Schwefelsäure, 4 Theile Wasser und 6 Theile Braunstein, bei stark abgekühlter Vorlage, bis das Destillat sauer zu werden beginnt. Von dem Destillate, welches circa 6 Th. beträgt, zieht man im Wasserbade über einem gleichen Gewicht Chlorcalcium die Hälfte ab und vom Produkte auf gleiche Art wieder die Hälfte. Das letzte Destillat wird mit Aether verdünnt und mit trockenem Ammoniakgas unter Abkühlung gesättigt. Es setzt sich eine krystallinische Verbindung ab, welche man abscheidet, mit Aether wäscht, in wenig Wasser löst und bei erkälteter Vorlage mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Der Aldehyd geht unter gelindem Aufbrausen über. Er wird mehrmals über Chlorcalcium, zuletzt bei nicht über 30° rectificirt.

Klare, farblose, sehr erstickend riechende, bei 21,8° kochende Flüssigkeit; spec. Gew. 0,79, in Gasform 1,532. Leicht entzündlich. Ausserordentlich mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether; neutral; an der Luft, besonders aber im Contact mit Platinschwarz in concentrirte Essigsäure übergehend; eben so durch Salpetersäure unter Entwicklung von salpetriger Säure. Schwefelsäure wird schwarz und dick damit; Chlor und Brom geben unter Entwicklung von Wasserstoffsäuren wahrscheinlich dieselben Produkte, wie

mit Alkohol. Mit Silberoxyd giebt er unter Reduction von metallischem Silber aldehydsaures — und bei Uebermaass von Silberoxyd essigsäures — Silberoxyd. Vielleicht bildet sich auch knallsaures Silberoxyd. Aetzkali zersetzt Aldehyd unter Abscheidung von Aldehydharz; Ammoniakgas wird aber absorbiert und giebt damit eine krystallinische Verbindung. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber in der Wärme bildet sich unter Wasserstoffentwicklung ein Kalisalz. Sowohl das Letztere, als die Ammoniakverbindung geben bei Destillation mit wasserhaltigen Säuren Aldehyd. Der Aldehyd für sich besteht aus 54,7 C, 9,0 H, 36,3 O = $C_4 H_8 O_2$ (Essigäther = $C_8 H_{16} O_4$).

Das Aldehydammoniak (unteracetyligsaures Ammoniak), welches nicht bloß durch Sättigung des Aldehyds mit Ammoniak (gasförmigem oder flüssigem), sondern auch durch Behandlung wasserfreien Salpeteräthers mit trockenem Ammoniakgas erhalten wird, wurde schon von DOEBEREINER aus seinem Sauerstoffäther erhalten, da es auch aus Acetal und Essigsäure gut krystallisirt. Es bildet farblose, glänzende, durchsichtige, harte, spitze Rhomboeder von terpeninartigem Geruche, welche bei 70—80° schmelzen und bei 100° überdestilliren. Es wird an der Luft unter theilweiser Zersetzung gelb, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Das Salz ist = $C_4 H_8 O_2 + N_2 H_6 O$ od. $C_4 H_6 O$ (unteracetylige Säure, Acetyloxyd) + $N_2 H_6 + Aq.$ Salpeters. Silber giebt mit conc. Aldehydammoniaklösung einen weissen Niederschlag, welcher Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd — nach LIEBIG in der Form $Ag O, N_2 O_5 + N_2 H_6, C_4 H_6 O, H_2 O + Ag O, 2 C_4 H_6 O + 2 Aq$ — enthält. Der Aldehyd verändert sich zuweilen auch in verschlossenen Gefässen, scheidet sich in eine acetalähnliche Flüssigkeit und feine, geruchlose, bei 100° nicht schmelzbare, unzersetzt sublimirbare Nadeln. — FELLING hat in strenger Kälte die Bildung von Krystallen im Aldehyd beobachtet. Dieselben waren zum Theil schon bei + 2° schmelzbar, kochten bei 94°, rochen aldehydähnlich, schmeckten brennend, färbten sich mit Aetzkali nicht, absorbirten Ammoniakgas nicht, gaben mit salpetersaurem Silber keinen Metallspiegel. Andere Krystalle waren hart, bei 120° ohne zu schmelzen sublimirbar. Beide hatten die Zusammensetzung des Aldehyds; doch war das spec. Gewicht des Dampfes der flüchtigeren Krystalle 3 mal grösser, als das des Aldehyddampfes. Ueber die Zusammensetzung des Aldehyds lassen sich ganz ähnliche Betrachtungen anstellen, wie über die Constitution des Alkohols.

2) Acetal (Sauerstoffäther, basisch essigsäures Aethyloxyd); dieser bereits von DOEBEREINER, und zwar zuerst in Verbindung mit Aldehyd, Essig- und Ameisenäther durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein erhaltene Körper, wird weit leichter erhalten, wenn man, nach DOEBEREINER's neuerer Methode absoluten Alkohol in ein flaches Gefäss,

darüber in flachen Uhrschaalen Platinschwarz und über Alles eine nicht luftdicht verschlossene tubulirte Glasglocke bringt. Die Produkte der sehr allmählichen Oxydation des Alkohols fließen an der Glocke zurück in den Alkohol, welcher jedoch erst nach mehreren Wochen bemerkenswerthe Menge von Aldehyd, Essigsäure und Acetal enthält. Man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, destillirt, entwässert das Destillat durch Chlorcalcium und destillirt abermals, wobei man nur das von 75° an Uebergehende aufhängt. — Farblose, dünne Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, bei 75° kochend, leichter als Wasser, löslich in 6—Th. Wasser und allen Verhältnissen Aether und Alkohol. Durch Platinschwarz wird es in Essigsäure übergeführt; mit Kalihydrat an die Luft gestellt absorbiert es Sauerstoff und verwandelt sich in Aldehydharz. — Es besteht aus 59,7 C, 11,6 H, 28,7 O = $C_{16}H_{36}O_6$; was sich durch $3 AeO + C_4H_6O_3$ erklären lässt.

3) Aldehydharz wird der harzartige Körper genannt, welcher sich durch Einwirkung von Kali auf Alkohol, Aether und aldehydhaltige Flüssigkeiten, so wie auf Acetal bildet. Es löst sich in dem Kali auf und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Das Kali nimmt dabei (ausser Essig- und Ameisensäure, die sich unter gewissen Umständen bilden) auch eine Säure auf, welche Silbersalze ohne Aufbrausen reducirt. Das Aldehydharz, durch Wasser gefällt, enthält 65,7 C, 7,1 H, 27,2 O; durch Säuren gefällt und mittels Weingeist gereinigt 73,3 C, 7,8 H, 18,9 O. — Bei Verbrennung des Salpeteräthers im Glühlämpchen wird ebenfalls ein gelbes harziges Nebenprodukt erhalten, welches jedoch in Wasser löslich ist, sauer reagirt, nach Ammoniak riecht, Silber-, Quecksilber- und Platinsalze in der Wärme reducirt.

4) Aldehydsäure (Lampensäure, Aethersäure, acetylige Säure). Wenn man auf die oben erwähnte Art Aldehyd mit Silberoxyd behandelt und das Produkt (die Auflösung) genau durch Salzsäure, oder durch Baryt zersetzt, erhält man entweder eine freie Säure oder ein Barytsalz derselben. Diese Säure ist nicht näher untersucht, wird aber von LIEBIG, der Entstehungsweise nach für eine mittlere Oxydationsstufe des Acetyls = $C_4H_6O_2 + Aq$ gehalten. LIEBIG hält diese Säure für identisch mit der sogenannten Lampen- oder Aethersäure, d. h. dem sauren Produkte der Verbrennung des Alkohols oder Aethers im DAVY'schen Glühlämpchen. Diese Lampensäure ist aber offenbar ein Gemenge, welches also nicht ausschliesslich Aldehydsäure enthält — daher auch Silbersalze, wie CONNELL beobachtete, nicht ohne alle Gasentwicklung reducirt, welches aber auch nicht, wie DANIELL und CONNELL wollen, ein blosses Gemenge von Essig- und Ameisensäure sein kann, wogegen schon der erstickende Geruch spricht. Sie enthält wahrscheinlich, ausser Wasser, Essig- und Ameisensäure je nach den Umständen verschiedene Mengen von Aldehyd, Aldehydsäure, unzersetztem

Alkohol und Aether. Wie sehr die Constitution dieser Flüssigkeit nach den Umständen variirt, sieht man aus den Versuchen BÖTTGERS, welcher durch Verbrennung in seinem sogenannten Platinasbestlämpchen aus Alkohol ein ganz neutrales, aus Aether ein saures, offenbar Essigsäure und Aldehyd oder Aldehydsäure enthaltendes, aus Salpeteräther (unter gleichzeitiger Bildung des erwähnten harzigen Körpers) ein stark saures, aber kohlen saure Alkalien nicht zersetzendes und Metallsalze nicht reducirendes, aus Essigäther endlich ein weniger penetrant als die vorigen riechendes, aber sich sonst ähnlich verhaltendes Produkt erhielt. Der ganze Gegenstand bedarf noch sehr genauer Versuche.

5) Acetylverbindungen. Aus dem Vorhergegangenen ist klar, dass man in Aldehyd, Aldehyd- und Essigsäure dasselbe Radikal C_2H_3 (Aldehyden, Acetyl, vielleicht durch das früher erwähnte Weinöl von derselben Zusammensetzung in isolirter Gestalt repräsentirt) annehmen und daher diese 3 Körper als Acetyloxyd oder unteracetylige Säure, acetylige Säure und Acetylsäure, allemal im freien Zustande mit Wasser verbunden, ansehen kann. Auf dasselbe Radikal lassen sich nun mehrere Verbindungen beziehen, welche durch Einwirkung der Alkalien auf die oben beschriebenen Elaylverbindungen entstehen. Es erscheint jedoch fast mit REGNAULT natürlicher*), anzunehmen, dass eigentlich weder das Chlor noch die Schwefelsäure sich mit dem ölbildenden Gase als solchem — welches gar nicht als Radikal fungiren kann — verbinden, sondern dass die Salzbilder demselben einen Theil des Wasserstoffs entziehen und nur mit dem so entstandenen Radikale, welches eben Acetyl ist, eine Verbindung eingehen, die sich wieder mit der gebildeten Salzsäure vereinigt. Wir hätten dann statt Chlorelayl u. s. w. vielmehr chlorwasserstoffsaures Chloracetyl (oder Chloraldehyden nach REGNAULT) und die Wirkung der Alkalien wäre dann keine andere, als die Salzsäure zu binden und die Acetylverbindung frei zu machen. Gegen diese Ansicht, nämlich überhaupt gegen die Annahme eines Chloracetyls spricht indessen wieder das Verhalten dieses Letztern zu Kalihydrat, welches keineswegs die Bildung von Chlorkalium und Aldehyd bewirkt, wie der Theorie nach geschehen sollte. Die hier zu erwähnenden Verbindungen sind folgende:

a) Chloracetyl (Acetylchlorid, Chloraldehyden, Chlorätherid LÖWIG'S, Chlorätheroid MITSCHERLICH'S, *chlorure d'aldehydène*) wird erhalten, wenn man Chlorelayl (s. d.) in Alkohol auflöst und in einer wohlverschlossenen Flasche mit etwas Kalihydrat umschüttelt. Wenn kein Chlorkalium mehr niederfällt, destillirt man bei 30°, wobei die begleitenden Alkoholdämpfe

*) Auch dem in der Einleitung über Radikal Gesagten entsprechender.
Anm. des Uebers.

durch Schwefelsäure absorbirt werden. Das übergehende Gas ist farblos, von Knoblauchgeruch, einem spec. Gew. = 2,166, wird erst bei -17° flüssig, wird von Wasser wenig, von Alkohol leicht absorbirt, von Kalium in der Hitze unter Bildung von Chlorkalium und einem naphthalinartigen Sublimate zersetzt. Es besteht aus 38,1 C, 4,9 H, 57,0 O = $C_4 H_6 Cl_2$. — Durch Behandlung mit Chlor, oder mit Antimonsuperchlorid wird das Chloracetyl auf die bereits unter Chlorelayl dargestellte Weise weiter zersetzt.

b) Bromacetyl (Acetylbromid, Bromaldehyden, Bromätherid, Bromätheroid, *bromure d'aldehydène*). Wie der vorige erhalten, auch von analogen Eigenschaften; spec. Gew. in Gasgestalt 1,52; in Wasser löslich. Besteht aus 22,5 C, 2,9 H, 74,6 Br = $C_4 H_6 Br_2$. — Mit Bromüberschuss giebt es analoge Produkte wie das vorige mit Chlor. Die von REGNAULT dargestellte Verbindung $C_4 H_6 Br_6$ oder $C_4 H_4 Br_4 + H_2 Br_2$, welche flüssig, schwerer als Wasser ist, über 100° kocht und aus 9,4 C, 1,3 H, 89,3 Br besteht, nennt BERZELIUS Acetylsuperbromid.

c) Jodacetyl (Synonyme wie oben), eben so erhalten, erst bei $50-60^{\circ}$ flüchtig. — Das Acetyl lässt sich weder durch Kalium noch durch heisses Eisen aus diesen Verbindungen isoliren.

6) Aetherplatinsalze. Wenn man nach E. DAVY schwefelsaures Platinoxid mit Alkohol längere Zeit stehen lässt, so setzt sich allmählig ein schwarzes Pulver ab und die Flüssigkeit wird farblos. Der Niederschlag enthält 96 p. C. metallisches Platin, ausserdem aber noch Stickstoff (?), Kohlenstoff und Sauerstoff; er wirkt ähnlich wie Platinschwamm und verglimmt, für sich erhitzt, lebhaft zu metallischem Platin. Die Flüssigkeit enthält Aldehyd, Essigäther, Aetherschwefelsäure. Durch Kochen von Alkohol mit Platinchlorür bildet sich nach ZEISE Salzsäure, Aldehyd u. s. w. und ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Platin in Verbindung mit Kohlen- und Wasserstoff besteht. Enthält der Alkohol Kali, so besteht der Niederschlag nur aus Platin. ZEISE erklärt den mit Platin verbundenen Stoff für Aetherol, BERZELIUS für Elayl, LIEBIG für Acetyl. Derselbe Niederschlag (Aetherplatin, Elaylplatin, Acetylplatin) entsteht auch durch Zersetzung der folgenden Verbindung.

Wenn man nach ZEISE reines Platinchlorid in Alkohol löst und destillirt, so erhält man Aldehyd, Essigäther, Salzsäure, das Chlorid wird zu Chlorür reducirt und verbindet sich mit Alkoholbestandtheilen zu einem Körper, der sich sehr leicht wieder in Aldehydharz, Elaylplatin u. s. w. zersetzt. Durch Verdunsten der Flüssigkeit im *Vacuo* neben Schwefelsäure und Kalihydrat, Behandeln des Rückstandes mit salzsäuerlichem Wasser und Abdampfen erhält man die Verbindung isolirt. Dieselbe Verbindung, aber noch mit Chlornatrium verbunden, erhält man durch Destillation von Natriumplatinchlorid mit Alkohol ohne grossen Verlust durch Zersetzung. Aus dem Rück-

stande fällt man zuerst durch Ammoniak das unzersetzte Platinchlorid, filtrirt, setzt mehr Ammoniak zu und lässt das Ammoniumdoppelsalz anschiessen. Das von Chlornatrium gereinigte Salz wird in salzsäuerlichem Wasser gelöst, das Chlorammonium so genau als möglich durch Platinchlorid ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit im *Vacuo* und im Dunkeln abgedampft.

Der Rückstand (Elaylplatinchlorür BERZELIUS) ist gummig oder körnig-krystallinisch, gelb, nicht hygroskopisch, zersetzt sich am Lichte unter Schwärzung, giebt in der Hitze Salzsäure, Kohlenstoffplatin und brennbare Gase, löst sich mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol, besonders salzsäurehaltigen. Die Lösung entwickelt beim Kochen ölbildendes Gas und lässt Kohlenstoffplatin fallen; durch Salzsäure wird sie stabiler; die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten einen Ueberzug, der sich in Glühhitze zu spiegelndem Platin reducirt. Metallisches Kupfer oder Quecksilber fällen aus der Lösung Aetherplatin. Durch Schütteln mit Magnesiahydrat, oder zum Theil auch mit Kali erhält man einen braungrauen Niederschlag, welcher sich im Dunkeln und im *Vacuo* trocknen lässt und ein Oxyd des Platins in Verbindung mit Aether, Elayl oder Acetyl zu enthalten scheint (Elaylplatinoxydul BERZELIUS). Setzt man zu der Lösung gerade so viel salpetersaures Silber, als noch ein Niederschlag von platinhaltigem Chlorsilber entsteht, so erhält man in der Flüssigkeit eine äusserst zersetzbare Verbindung von Platinchlorür mit der doppelten Menge organischer Substanz, Bielaylplatinchlorür nach BERZELIUS. Vermischt man die Lösung des Salzes mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium, so erhält man Doppelsalze dieser Chlorüre mit Platinchlorür zu einem Tripelsalze verbunden mit dem eben angeführten Bielaylplatinchlorür. Diese Verbindungen erhält man auch direct durch Destillation von Natriumplatinchlorid u. s. w. mit Alkohol. Sie sind krystallisirbar, ziemlich schwer löslich, in der Hitze zersetzbar, von saurer Reaction, in der Hitze durch Wasserstoffgas zersetzbar. Ammoniak fällt aus diesen Verbindungen ein gelbes, sehr schwerlösliches, im Sonnenlichte sich in Salmiak und Kohlenplatin zersetzendes, mit Kali Ammoniak entwickelndes Pulver, welches Ammoniak statt Chlorammonium enthält.

Die meisten der hier erwähnten Verbindungen sind zuerst von ZEISE entdeckt und untersucht worden, der sie Aetherinplatinsalze oder entzündliche Platinsalze nannte. Die Kaliumdoppelverbindung besteht nach seiner Analyse aus 52,92 Pt, 10,61 Ka, 28,64 Cl, 6,40 C, 1,07 H. ZEISE leitet daraus $(\text{Ka Cl}_2 + \text{Pt Cl}_2) + (\text{Pt Cl}_2 + \text{C}_4 \text{H}_8)$ ab. Die einfache Verbindung war also $\text{C}_4 \text{H}_8 + 2 \text{Pt Cl}_2$, d. h. nach BERZELIUS Elaylplatinchlorür; das in den Doppelverbindungen anwesende Bielaylplatinchlorür = $\text{C}_4 \text{H}_8 + \text{Pt Cl}_2$. LIEBIG billigt diese Annahmen nicht; früher nahm er einen Sauerstoffgehalt an und schrieb $(\text{AeO} + \text{Pt Cl}_2) + (\text{Pt Cl}_2 + \text{KaCl}_2)$, wonach die einfache Verbindung eine eigentliche Aetherchlorplatin-

säure = $\text{AeO} + 2 \text{PtCl}_2$, war. Neuerdings nimmt er ein hypothetisches Platinchlorür *) $\text{Pt}_2 \text{Cl}_2$ und Chloracetyl in der Verbindung an und construirt $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{Cl}_2 + \text{Pt}_2 \text{Cl}_2 + \text{KaCl}_2$. Diese Formel stimmt allerdings sehr gut mit dem analytischen Resultate ZEISE's.

Ein diesen Platinverbindungen ganz analoges in schwarzen, glänzenden Rhomboedern, oder dunkelrothen Spiessen krystallisirendes Aetherrhodiumchloridnatrium hat neuerdings BIEWEND durch Kochen von Rhodiumchloridnatrium mit Alkohol dargestellt.]

Capitel VI.

Einwirkung der Salzbilder auf Alkohol und Aether — Formylverbindungen.

[Die Einwirkung der Salzbilder lässt sich zunächst durch eine Veränderung des Wasserstoffs im Radikale erklären, auf dieselbe Art, wie diess z. B. bei der allmählichen Ueberführung des Chlorelays in Chlorkohlenstoff beobachtet wird. Der geringste Grad dieser Einwirkung des Chlor auf verdünnten Weingeist erzeugt daher ausser Chloräthyl Salzsäure und Aldehyd. Das Chloräthyl scheint erst secundäres Produkt der Salzsäure zu sein. Bei grösserer Concentration geht die Einwirkung tiefer und man erhält schon Verbindungen eines noch wasserstoffärmeren Radikals, des Formyls. Je wasserfreier der Alkohol ist, desto mehr walten die Produkte der letztern Art vor. Indessen sind noch keineswegs alle Produkte dieser Einwirkungen mit hinreichender Genauigkeit untersucht, um eine vollkommen genügende Theorie des Vorgangs aufstellen zu können. Man muss sich daher vorläufig mit der Aufzählung der untersuchten Produkte begnügen. Was über die directe Einwirkung der Salzbilder auf Aether bekannt ist, wurde bereits oben erwähnt.

1) Schwerer Salzäther (*spiritus muriatico-aethereus*), erhalten durch Destillation von Alkohol mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, oder durch Sättigung von Alkohol mit Chlor und Destillation mit etwas Braunstein, ist ein Gemenge von wechselnder Beschaffenheit, wohl meist aus Alkohol, Aldehyd, Essigäther, Chloral und Chloräthyl. Zuerst geht sehr viel Essigäther über, zuletzt erhält man ein Chlorkohlenstoffsublimat. Der Salzäther ist eine schwere, ätherartige Flüssigkeit von inconstantem Siedepunkte (der aber höher ist als der Siedepunkt irgend einer der angeführten Körper,

*) Dessen Existenz er aus andern, nicht hierher gehörigen Gründen wahrscheinlich zu machen sucht. Ann. des Uebers.

daher der schwere Salzäther wohl noch ein unbekanntes Produkt enthält); durch Destillation mit Aetzkali giebt er ein leichteres, bei 104° kochendes Destillat. — Ob LöwIC's oben erwähnter schwerer Bromäther, welcher durch Alkalien, durch Destillation mit Schwefelsäure, durch glühenden Kalk zerlegt wird und der Formel $C_4 H_8 O_3 Br_6$ entsprechen soll, auch ein solches Gemenge ist, fragt sich noch; da er indess durch Einwirkung von Brom auf Aether erhalten und durch Destillation über Aetzkalk gereinigt ist, mag er wohl einfacher sein.]

2) Chloral heisst die Flüssigkeit, welche sich unter Salzsäureentwicklung neben andern nicht näher untersuchten Produkten bildet, wenn man absoluten Alkohol mit ganz trockenem Chlorgase sättigt und dabei die Temperatur zuletzt bis zum Kochen steigert. Der syrupsdicke Retorteninhalte wird mit seinem 3fachen Gewichte Schwefelsäure destillirt, das Destillat wird wieder erhitzt, bis der Siedpunkt auf 90° gestiegen ist und dann nochmals mit Schwefelsäure destillirt; das Produkt rectificirt man nach vorgängiger Erwärmung auf 90° über etwas Aetzkalk. — Das Chloral ist ölig, leichtflüssig, farblos, fast geschmacklos, von durchdringendem Geruch, befleckt Papier vorübergehend, kocht bei 94° und destillirt über. Spec. Gewicht in flüssiger Form 1,5, in Gasform 4,98 — 5,13. Löst sich leicht in Wasser. Löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod ohne Veränderung auf. Mit wenig Wasser erstarrt das Chloral unter Erhitzung zu Krystallen eines Hydrats, welches 2 At. Wasser enthält. Dieses Hydrat löst sich in Wasser auf und krystallirt daraus wieder, es lässt sich destilliren und mit Schwefelsäure behandeln, ohne sein Wasser abzugeben. Durch längere Aufbewahrung in Wasser und durch Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt sich das Chloralhydrat in einen weissen, unlöslichen Körper, welcher nach DUMAS 2 At. Cl weniger als das Chloralhydrat enthalten soll, aber bei Destillation mit Schwefelsäure ein dem Chloral ganz ähnliches flüssiges Destillat giebt, welches allmählig wieder erstarrt. — Glühender Kalk oder Baryt zerlegt die Chloraldämpfe unter Bildung von Chlormetall und Entwicklung von Kohlenoxyd. Kalihydrat zerlegt das Chloral in Chlorkalium, ameisensaures Kali und Chlorformyl. Das Chloral, welches sich durch Behandlung von Aldehyd mit Chlor zu bilden scheint, daher wahrscheinlich auch bei seiner Entstehung aus Alkohol die Aldehydbildung vorausgeht, besteht nach DUMAS und LIEBIG aus 16,6 C, 0,8 H, 11,0 O, 71,6 Cl = $C_4 H_2 O_2 Cl_6$; diess lässt sich durch $C_2 H_2 Cl_2 + C_2 O_2 Cl_4$ oder auch durch $C_2 H_2 Cl_6 + C_2 O_2$ d. h. als Verbindung von Chlorformyl mit Kohlenoxyd *) oder Chlorkohlenoxyd erklären.

*) BERZELIUS macht hierbei darauf aufmerksam, dass man den Körper $C_2 H_2$ sehr wohl nicht als Doppelatom Kohlenoxyd, sondern als ein be-

3) Bromal wird ganz analog wie das Chloral dargestellt, dabei gehen Bromäthyl, Essigäther und Bromwasserstoffsäure über; das zurückbleibende Bromal wird wie oben gereinigt. Es ist ölig, farblos, schmeckt und riecht scharf, kocht über 100° , hat ein spec. Gew. = 3,34, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Chlor und Salpetersäure zersetzt, durch Kalihydrat wie das Chloral. Es bildet ebenfalls ein krystallisirbares Hydrat, welches aber durch öftere Destillation mit Schwefelsäure sein Wasser wieder abgibt. Es besteht aus 8,64 C, 0,38 H, 0,33 O, 84,65 Br = $C_4 H_2 O_2 Cl_6$.

4) Jodal erzeugt sich nur, wenn neben Jod gleichzeitig Salpetersäure auf Alkohol einwirkt. Schon JOHNSTON erhielt auf diese Art eine schwere, sehr leicht unter Abscheidung von Jod zersetzbare, offenbar gemengte Flüssigkeit. AIME hat neuerdings durch ruhiges Stehenlassen von 4 Th. absolutem Alkohol mit 1 Th. Jod und etwas concentrirter Salpetersäure eine ölige, schwere Flüssigkeit erhalten, welche er durch Wasser von Alkohol und Salpeteräther befreite und über Chlorcalcium destillirte. Das Produkt riecht dem Chloral ähnlich. Löst sich nicht in Wasser, aber verwandelt sich unter Wasser in Krystalle. Mit Kali giebt es ameisensaures Kali und Jodformyl. Es hat keinen constanten Siedepunkt und zersetzt sich bei 115° .

5) Chlorformyl (Chloroform DUMAS, Formylsuperchlorid BERZELIUS, Chlorätherid MITSCHERLICH) bildet sich nicht allein bei Zersetzung des Chlorals durch Kalihydrat, sondern auch durch Behandlung alkoholischer Kalilösung mit Chlor, Destillation von Weingeist (und Holzgeist) mit Chlorkalk (SOUBEIRAN). Es ist eine farblose, ölige, ätherartig schmeckende und riechende Flüssigkeit, von einem spec. Gewicht = 1,48. Es kocht bei $60,8^{\circ}$ und das spec. Gew. des Dampfes ist = 4,2. Es löst sich in Alkohol und Kalihydrat zersetzt die Lösung unter Bildung von ameisensaurem Kali und Chlorkalium; Kalium explodirt in der Hitze damit. Es besteht nach DUMAS aus 10,3 C, 0,9 H, 88,8 Cl = $C_2 H_2 Cl_6$. Es muss betrachtet werden als die der Ameisensäure entsprechende Chlorverbindung des Radikals $C_2 H_2$. Niedrigere Chlorverbindungen desselben Radikals nimmt BERZELIUS im Chloral (in Verbindung mit Chlorkohlenoxyd) und in dem einen Produkte der Zersetzung des Chlorelays durch Chlorgas an.

6) Bromformyl (Synonyme wie oben) kommt, bis auf die geringere Flüchtigkeit und leichtere Zerlegbarkeit durch Kali ganz mit dem vorigen überein. Enthält nach DUMAS 5,37 C, 0,48 H, 94,15 Br = $C_2 H_2 Br_6$.

7) Jodformyl ist früher bekannt gewesen, als Jodal. Man erhält es durch Behandlung einer concentrirten alkoholischen Jodlösung mit Kali

sonderes Radikal, Oxatyl, ansehen könne, dessen Oxyd in der Oxalsäure, Chlorid und dem Chlorkohlenoxyd u. s. w. gegeben sei

Ann. des Uebers.

bis die Farbe verschwunden ist (MITSCHERLICH, BOUCHARDAT), oder durch Kochen von 1 Th. Alkohol von 80 p. C. mit 1 Th. Jod, 1 Th. kohlen sauren Kali und 2 Th. Wasser. Die Entwasserstoffung des Aethyls wird hier durch den Sauerstoff des Kali bewirkt. — Das Jodoform ist fest, gelb, aus Alkohol und Aether in gelben Blättern krystallisirbar, bei 100° sublimirbar, aber bei 120° zerfallend; Kalihydrat zersetzt es wie die vorigen. Durch Destillation mit Chlorphosphor giebt es ein rothes, dem Chloroform ähnlich riechendes und schmeckendes Destillat, welches aus Chloroform und Jodoform besteht. Eine ähnliche Verbindung mit Bromoform entsteht durch Behandlung von Jodoform mit Bromüberschuss. Durch Destillation mit Quecksilberchlorid giebt Jodoform Jodquecksilber, Chlorjod und ein noch nicht genau untersuchtes ätherisches Destillat. Das Jodoform besteht aus 3,2 C, 0,33 H, 96,47 I = $C_2 H_2 J_6$.

[8] Schwefelformyl (Sulfoform, Formylsulfid) soll nach BOUCHARDAT durch Destillation des vorigen mit seinem 3fachen Gewichte Zinnober als orangegelbe, schwere, in Wasser unlösliche, durch Schwefelsäure und Aetzkali zersetzbare Flüssigkeit erhalten werden.

9) Cyanformyl will BONNET durch Destillation von Alkohol mit Chlorkalk und Cyanquecksilber oder Berli'nerblau erhalten haben.]

A n h a n g.

[Theorie des Alkohols und Aethers. Die Theorie, welche man über die Zusammensetzung des Alkohols und seiner Produkte und sonach auch über die Bildungsart dieser letzteren annimmt, ist besonders darum von so grosser Wichtigkeit, weil diese Klasse von Körpern sich einer besonders genauen Untersuchung zu erfreuen und daher die über dieselben geltende Ansicht einen grossen Einfluss auf die Betrachtungsart weniger genau bekannter Körper hat. Wir haben die wesentlichsten Differenzen bereits angeführt und es wird sich wohl aus den letzten Capiteln ergeben haben, dass der jetzige Standpunkt der Chemie eine andere Betrachtungsweise des Aethers, denn als Aethyloxyd, nicht wohl zulässt — keine ist wenigstens so consequent und in so gutem Einklange mit den Thatsachen. Indessen hat die Ansicht von DUMAS, dass der Aether Aetherinhydrat, und dem Ammoniak gewissermassen analog sei, noch ihre Anhänger. Sie stützt sich besonders auf die angebliche Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Schwefelsäure und Chlor, und auf die Zerlegung des Alkohols und Aethers unter gewissen Umständen in ölbildendes Gas und Wasser. Im letztern Falle ist aber das ölbildende Gas nur Zersetzungsprodukt und jene directe Verbindbarkeit ist, wie wir gesehen haben, nach REGNAULT'S Versuchen sehr zweifelhaft. Das

Verhalten des Aethers zu Kalium, die Aldehydbildung u. s. w. lassen sich nach dieser Annahme nur äusserst gezwungen erklären.

Dass ferner der Alkohol ein Hydrat des Aethers sei, ist erst neuerdings von BERZELIUS bezweifelt worden; seine Gründe haben wir angeführt, und es ist wohl nicht zu leugnen, dass sich die Aetherbildung durch Schwefelsäure auch nach dieser Ansicht erklären lässt, so wie überhaupt die angeführten Fälle des Zerfallens in Aether und Wasser, und des Gebildetwerdens aus Aether und Wasser in *statu nascenti* allerdings noch nicht den Beweis liefern, dass der Alkohol ein Hydrat des Aethers sein müsse. Doch ist derselbe Zweifel auch bei vielen andern Hydraten zulässig und die von BERZELIUS angeführten Gegen Gründe scheinen noch nicht hinreichendes Gewicht zu haben, um die ältere Ansicht geradehin abzuwerfen.

Was nun die Zersetzungsprodukte des Alkohols und Aethers anlangt, so ist die Aetherbildung bereits hinlänglich erörtert worden; auch ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich gewesen, dass man im Allgemeinen über die Entstehungsart der abgeleiteten Radikale ziemlich einig ist. Dagegen finden insofern Differenzen Statt, als die einen in einer Verbindung Acetyl annehmen, wo andere Elayl sehen u. s. f. Dass das El-yl als solches schwerlich ein Radikal bilde, haben wir bereits erwähnt, und die Aufzählung von Elaylverbindungen ist namentlich nur des leichtern Auffindens wegen geschehn, da sich voraussehn lässt, dass die von BERZELIUS gewählten Namen auch weitem Eingang finden werden. Ueber die Natur der Formylverbindungen kann nicht so leicht ein Zweifel Statt finden, da die Zersetzungen zu klar sind. Dagegen hat LÖWIG mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass die Gegenwart von Acetyl in dem Chloracetyl u. s. w. noch nicht genügend erwiesen zu sein scheint. — Jedenfalls bieten aber die abgehandelten Verbindungen schöne Beispiele von der sinnreichen Anwendung der in der Einleitung charakterisirten Theorie der zusammengesetzten Radikale und der Substitutionstheorie (in einfachster Form) auf die gegenseitige Ableitung der letzteren dar. — Wir werden im Verfolge noch auf mehrere analoge Verbindungsreihen kommen, über welche dann in theoretischer Hinsicht ungefähr dasselbe gilt.]

Capitel VII.

Von den Fuselölen.

[Als ein Produkt der Gährung natürlicher zuckerhaltiger Pflanzensäfte haben wir oben das Fuselöl bezeichnet. Man hat zwar zu erweisen gesucht, dass das Fuselöl in den Spelzen der Getreidekörner (FOURCROY und VAUQUELIN), in den Hüllen des Kartoffelstärkmehls (PAYEN) präexistire; doch zieht Alkohol aus diesen Theilen ein Oel aus, welches dem Fuselöl gar nicht äh-

lich, sondern fett ist. Auch die Zersetzung dieses fetten Oeles bei der Destillation kann nicht die Quelle des Fuselöls sein, da dasselbe sich schon in der Kälte bildet. LIEBIG und PELOUZE, welche nachwiesen, dass das Fuselöl des Weines Oenanthsäureäther sei, nehmen die Oenanthsäure in den Beeren als fertig vorhanden an, was aber vielleicht darum nicht wahrscheinlich ist, weil diese Säure auch im Getreidefuselöle vorkommt. Wahrscheinlich bildet sie sich unter Concurrenz der öligen Bestandtheile der Pflanzensubstanzen erst während der Gährung. Dafür spricht auch die Existenz der sogenannten Fermentole (*Fermentolea*). BUECHNER bemerkte nämlich zuerst am blühenden Kraute des *Centaureum minus*, BLEY später auch an *Marrabium album* und *Tussilago farfara*, dass, wenn man dieselben mit Wasser eingeweicht längere Zeit stehen lässt, sich ein von dem Geruche der Blumen ganz verschiedener Geruch entwickelt und dann durch Destillation ein brennend schmeckendes, eigenthümlich, aber sehr flüchtig riechendes, vorübergehend sauer reagirendes Wasser erhalten wird, von dem sich bei sehr grossen Quantitäten wohl auch einige Oeltropfen abscheiden. Die Oele lösen sich in Wasser, Aether, Alkohol und Alkalien, werde von Säuren und Chlor zersetzt. Einige Aehnlichkeit mit der Baldriansäure ist nicht zu verkennen. Es sind hauptsächlich 3 Arten des Fuselöls zu unterscheiden: Fuselöl des Weines und Weinbranntweins, Fuselöl des Getreidebranntweins, Fuselöl des Kartoffelbranntweins. Das erstere besteht ganz aus einer Verbindung des Aethers mit Oenanthsäure, das zweite enthält nach MULDER neben Oenanthsäureäther noch ein besonderes Oel, das dritte endlich scheint nach DUMAS und CAHOURE eine ganz abweichende Constitution zu haben. Man sieht hieraus, dass die Natur des Fuselöls nach den bei der Bildung desselben concurrirenden Stoffen verschieden, aber doch wieder insofern constant ist, als z. B. alle Weine, alle Arten des Getreidebranntweins dasselbe Fuselöl enthalten. Vom Fuselöl ist daher beim Weine dasjenige, was man Bouquet oder Blume nennt, und was jeder Weinsorte einen, neben dem allgemeinen Geruche des Alkohols und Fuselöls bestehenden besondern Geruch verleiht, wohl zu unterscheiden. Das sogenannte Bouquet lässt sich nicht wohl isoliren, es entsteht aber höchst wahrscheinlich auch während der Gährung, wie die erwähnten Fermentole.

1) Fuselöl des Weines und Franzbranntweins. Das Fuselöl des Weines ist Gegenstand mannichfacher Untersuchungen gewesen. Dasselbe schlägt sich zum grossen Theil mit der Weinhefe nieder und kann daher besonders leicht aus dieser erhalten werden. Es geht aber auch bei Destillation grosser Mengen von Wein zum Theil mit in den Franzbranntwein über, aus welchem es durch vorsichtige Destillation, Sättigung des rückständigen Phlegmas mit Salz und Destillation in verstärkter Hitze isolirt werden kann. AUBERGIER und TRAUTWEIN haben auf letztere Art ein blassgelbes,

dünnes, leichtes, unangenehm riechendes, kratzend schmeckendes, in Wasser wenig, gut in Alkalien lösliches Oel erhalten, aus dessen alkalischer Lösung Essigsäure ein feiner riechendes Oel abschied. ZENNECK erhielt durch Destillation verschiedener Weinsorten stets ein ähnliches Oel. — Durch Destillation der Weinhefe ist das Fuselöl dargestellt worden von CREUZBURG aus österreichischem, von STICKEL aus jenaischem, von DESCHAMPS aus französischem Weine. Der erstere fand es farblos, von ätherartigem Geruche, mildem Geschmacke, ziemlich flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol besser löslich. STICKEL's Oel roch und schmeckte widrig, war dick, braun, von einem spec. Gew. = 0,836, schied bei $3\frac{1}{2}^{\circ}$ Stereopten aus, löste sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wurde von Kali in der Kälte nicht angegriffen, detonirte aber in Kochen damit. Dieses Fuselöl war jedenfalls in Folge schlechter Destillation mit Brenzöle verunreinigt, daher auch der Verf. noch der alten Ansicht anhängt, das jedes Fuselöl nur ein Gemenge des vorgebildeten ätherischen Oels mit Zersetzungsprodukten des fetten Oels durch die Hitze sei; der Weingeruch könne natürlich nicht von letzterm, sondern nur von dem durch die Gährung befreiten ätherischen Oele herrühren. Aether zieht aus getrockneter Weinhefe eine ölige, widrig riechende Masse aus; bei Destillation der Weinhefe mit Wasser geht erst ein klares, säuerliches, wenig riechendes und erst wenn die Masse sich anlegt, ein fuseliges Destillat über. Alle diese Beobachtungen haben ihre Erklärung gefunden durch die Versuche von LIEBIG und PELOUZE mit einem von DESCHAMPS durch vorsichtige Destillation der Hefe mit Wasser dargestellten Fuselöle. — Dasselbe ist im rohen Zustande scharf, reagirt sauer (färbt sich daher mit Kupferoxyd grün), enthält freie Oenanthsäure, Alkohol und Wasser. Durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erhält man es rein. Es stellt dann den oben beschriebenen Oenanthsäureäther dar. Der Aether ist ohne Zweifel ein Produkt der Gährung und der Einwirkung der Oenanthsäure auf den gebildeten Alkohol *), es fragt sich aber ob die Oenanthsäure sich auch erst bei der Gährung bilde. Aus Getreidemehl und Kleie zog STICKEL eine fettige, widrig schmeckende, mit Alkalien verbindbare Substanz (unreine Oenanthsäure?), welche durch längeres Kochen mit Alkohol und Wasser Fuselgeruch entwickelte; woraus man allerdings auf eine Präexistenz der Oenanthsäure schliessen könnte.

2) Fuselöl des Getreidebranntweins. Dieses Oel scheidet sich gewöhnlich bei Verdünnung des Branntweins mit Wasser oder aus dem Destillationsrückstande talgartig aus (Fuselcampher GMELIN's), schmeckt und riecht widrig, ist leichter als Wasser, schmilzt leicht, löst sich in Al-

*) Daher sich auch die Menge des Oenanthsäureäthers beim Lagern der Weine vermehrt. Anm. des Uebers.

kohol und Aether, aber sehr wenig in Wasser, nur langsam in Alkalien. Es lässt sich durch Kohle abscheiden; Kupfer greift es an und färbt sich grün damit. Schon BUCHNER hatte bemerkt, dass der Destillationsrückstand des Kornbranntweins, mit Kochsalz gesättigt, bei weiterer Destillation ein flüssiges, hellgelbes Oel liefere. MULDER erhielt mit Anwendung von etwas kohlensaurem Natron statt des Kochsalzes ein grügelbes, durchdringend riechendes und scharf schmeckendes Oel, welches von kohlensaurem Natron nicht verändert, von Aetzkali aber, unter Bildung von önanthsaurem Kali zersetzt wird. Es ist in Alkohol und Aether löslich und hat ein spec. Gew. = 0,8854. Durch öftere Destillation über verdünnte Kalilauge liefert es endlich ein ebenfalls scharfes, aber ganz anders wie das rohe Oel (nach *Phellandrium*) riechendes Produkt. Nimmt man dazu concentrirte Kalilauge, so löst sich erst Alles auf und bei der Destillation geht Alkohol und ein dickflüssiges, stark riechendes Oel über, welches durch weitere Behandlung mit Kali ganz zersetzt wird. Das rohe Getreidefuselöl kocht bei 281° C, wird aber schon weit eher braun; je öfter man destillirt, desto mehr nähert sich die Zusammensetzung des Destillats dem Oenanthsäureäther. Zieht man den Rückstand von der Destillation des rohen Oels mit kohlensaurem Natron durch Wasser aus, sättigt die Lösung durch Schwefelsäure und löst das ausgeschiedene Fett in Alkohol, so kann aus der Lösung die Oenanthsäure theils als Hydrat, theils wasserfrei krystallisirt erhalten werden. Auch durch Destillation des rohen kupferhaltigen Fuselfettes der Brennereien für sich, erhält man erst Fuselöl mit Wasser und zuletzt mehr oder weniger reine Oenanthsäure, theils ölig, theils als wasserfreies Sublimat. Das rohe Fuselöl besteht nach MULDER aus 77,0 C, 11,4 H, 11,8 O = $C_{60}H_{106}O_7$; jenes nach *Phellandrium* riechende Oel, welches durch Kali abgeschieden wird (*Oleum siticum* oder Kornöl genannt), aus 79,9 C, 10,8 H, 9,3 O = $C_{42}H_{70}O_4$; letzteres von ersterem abgezogen bleibt $C_{18}H_{36}O_3$ oder Oenanthsäureäther, was mit den Verhalten des Oeles völlig übereinstimmt. — Man kann darnach den Fuselgehalt eines Branntweins sehr leicht aus der Oenanthsäure berechnen, welche durch Destillation mit Kali und Sättigung des Rückstandes mit Schwefelsäure ausgeschieden wird.

3) Fuselöl des Kartoffelbranntweins. Dieses wird sehr leicht in grösserer Menge erhalten, wenn man die Destillation länger fortsetzt, als bloß zu Gewinnung des Branntweins nöthig ist. Es wird durch Behandlung mit Wasser und Chlorcalcium und durch Destillation gereinigt. Es ist von PELLETAN, DUMAS und CAHOURS untersucht worden. Es ist farblos, sehr flüssig, von starkem Geruch, brennendem Geschmack, erstarrt bei -18° krystallinisch, kocht bei 132° in reinen Zustande, hat ein spec. Gew. = 0,82. Der sehr reizend wirkende Dampf hat spec. Gew. = 3,15. Es ist schwer entzündlich, brennt aber mit blauer Flamme. An der Luft wird es nach

langer Zeit schwach sauer — löst dann nach CAHOUS eine kleine Menge Magnesia auf und giebt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Säure den Anschein nach eine ölige, flüchtige fette Säure (Oenanthsäure?) abscheiden. In Wasser löst es sich wenig, sehr leicht in Alkohol. Dieses Oel besteht nach DUMAS und CAHOUS aus 68,6 C, 13,5 H, 17,9 O = $C_{10}H_{12}O$ oder nach CAHOUS $C_{10}H_{20} + H_2O_2$. CAHOUS betrachtet nämlich dieses Fuselöl nach der DUMAS'schen Theorie als ein dem Alkohol analoges Bihydrat des Radikals $C_{10}H_{20}$, welcher er Amilin (*Amilène*) nennt — wofür wir wohl das Radikal $C_{10}H_{22}$ (*Amilyl*) substituiren müssten; indessen ist die dem Aether entsprechende Verbindung nicht isolirt. Das Verhalten des Oels in chemischer Hinsicht ist übrigens Folgendes: Salzsäuregas wird absorbirt unter Erhitzung; concentrirte Salzsäure soll nach PELLETAN damit Chlorätherin bilden, welches sich auch aus der grünen Verbindung, die Chlor damit giebt, allmählig entwickelt. Salpetersäure soll damit in der Wärme Salpeteräther geben; concentrirte Schwefelsäure eine rohe, durch Wasser mit gelber Farbe fällbare Lösung geben. Essigsäure ist damit mischbar. Aetzende Alkalien lösen es auf. Kalium wird unter Gasentwicklung oxydirt, Goldchlorid ohne Reduction gelöst. CAHOUS fand Manches anders. — Mit Chlorgas erhitzte sich das Oel bis zum Kochen unter Salzsäureentwicklung. Nach beendigter Einwirkung hat man ein braunes, schweres Oel, welches sich durch mehrmalige Destillation mit kohlensaurem Natron und Digestion mit Chlorcalcium reinigen lässt. Es ist dann von scharfem Geschmack, erstickendem Geruch, kocht bei 182°, löst sich nicht in Wasser und Alkalien, aber in Alkohol, fällt nicht salpetersaures Silber, wird aber an der Luft salzsäurehaltig. Es besteht aus 44,1 C, 6,1 H, 11,5 O, 38,3 Cl = $C_{10}H_{17}O_2Cl_3$. CAHOUS vergleicht dieses Oel mit dem Chloral und nennt es Chloramilal. Destillirt man vorsichtig ein Gemenge von 8 Th. Jod, 15 Th. Fuselöl und 1 Th. Phosphor, so erhält man ein Destillat, welches nach gehöriger Rectification farblos, schwerer als Wasser, von Knoblauchgeruch und stechendem Geschmack erscheint, bei 120° kocht und an Luft und Licht allmählig etwas Jod abscheidet. Kali wirkt nur in alkoholischer Lösung schnell zersetzend. Das spec. Gew. des Dampfes ist 6,67. Es besteht aus 31,0 C, 5,3 H, 63,7 O = $C_{10}H_{22}I_2$ (*Jodamilyl*, *hydriodate d'amilène* nach CAHOUS). Eine ganz analoge Verbindung wird mit Brom erhalten. — Destillirt man gleiche Theile Schwefelsäure und Fuselöl, so erhitzt sich das Gemenge stark und es entwickelt sich schweflige Säure. Sättigt man mit kohlensaurem Baryt, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, verdampft die Flüssigkeit, reinigt das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren und zersetzt es dann durch Schwefelsäure, so erhält man eine sehr schwer krystallisirbare, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, sauer und bitter schmeckende Säure, welche sich durch Kochen in Schwefelsäure und Fuselöl zersetzt, übrigens

mit keinem Salze einen Niederschlag giebt. Die sämtlich auflösllichen Salze krystallisiren leicht, und zwar in fett- oder perlmutterglänzenden Schuppen und Nadeln, sie schmecken sehr bitter. Bei längerem Kochen mit Wasser liefern sie Fuselöl und schwefelsaure Salze. Das Kalisalz enthält 42,2 p. C. schwefelsaures Kali, das Barytsalz 47,4 schwefelsauren Baryt, 24,36 C, 4,93 H, 6,86 O, 16,4 SO_3 , das Kalksalz 34,63 p. C. schwefelsauren Kalk. Die Form dieser amilinschwefelsauren Salze (*sulfoamilates*) ist also $(C_{10}H_{22}O + SO_3) + (RO + SO_3)$. — Destillirt man Kartoffelfuselöl mehrmals mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man endlich eine leichte, ölige, farblose, bei 160° kochende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht in Dampfform = 5,0 gefunden wurde. Sie besteht aus 85,9 C, 14,1 H d. h. sie ist dem ölbildenden Gase, Aetherol u. s. w. isomerisch; CAHOUS nennt sie Amilène.]

Capitel VIII.

Von der Essiggährung.

Essiggährung nennt man die auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft — aber nur unter Mitwirkung eines dritten, als Ferment wirkenden Stoffes — Statt findende Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten zu Aldehyd und Essigsäure. Wenn man die Gährung vor der Zeit unterbricht, kann man sich leicht von der Gegenwart des Aldehyds überzeugen. Das Ferment, als welches hier jedoch nicht blos die fertige Hefe, sondern überhaupt Pflanzeneiweiss und mehrere andere Stoffe wirken zu können scheinen, hat also hier eine ähnliche Wirkung, wie das Platinschwarz, welches letztere man auch neuerdings zur Essigfabrikation im Grossen anzuwenden empfohlen hat. Die Essiggährung ist die natürliche Fortsetzung der geistigen und es geht daher jede in geistiger Gährung begriffene Flüssigkeit, wenn die geeigneten Bedingungen fort dauern, bald unter erneuter Trübung in saure Gährung über; oft fängt die zweite schon an, noch ehe die erstere gänzlich beendigt ist und daher kann es den Anschein gewinnen, als wenn auch bei der Essiggährung Kohlensäure entwickelt werde. In einzelnen Fällen scheinen zuckerhaltige Stoffe unmittelbar in Essiggährung übergehen zu können, was wohl nur eine Täuschung durch den sehr schnellen Uebergang eines Processes in den andern ist. Ja es scheinen auch einige Substanzen, welche nicht alkoholisch gähren können, z. B. Gummi, der sauren Gährung fähig zu sein. — Vom Ferment ist nur äusserst wenig nöthig, um die Essiggährung einzuleiten, denn weiterhin wirkt die gebildete Essigsäure selbst (daher auch die sogenannte Essigmutter) als das kräftigste Ferment. Die Tem-

peratur ist am besten 30 — 35°. Die Hauptbedingung der Gährung ist aber, dass die Luft nicht allein in völlig hinreichender Menge Zutritt habe, sondern auch in möglichst vielseitiger Berührung mit der Flüssigkeit komme. Die letztere Bedingung wird bei der sogenannten Schnelllessigfabrikation durch Vergrößerung der Oberfläche mittels Hobelspänen u. s. w. Genüge gethan, nicht immer aber zugleich für hinreichende Erneuerung der Luft gesorgt, was natürlich das Produkt schwächen muss. Das Produkt der sauren Gährung heisst im Allgemeinen Essig und ist, je nachdem der Essig aus Wein, Bier oder andern Stoffen bereitet wurde, eine mit verschiedenen färbenden und extractiven Stoffen, Salzen und andern Pflanzensäuren verunreinigte Auflösung von Essigsäure in Wasser. Aus dem Essig gewinnt man auf die bei der Essigsäure angegebene Art die reine Essigsäure. Den Gehalt an letzterer bestimmt man gewöhnlich durch die Menge von kohlensaurem Kali, welche durch eine bestimmte Portion des Essigs gesättigt wird.

[Schleimige Gährung. Unter gewissen Umständen, welche noch nicht näher erörtert sind, unter denen aber Mangel an hinreichendem Ferment eine Hauptrolle zu spielen scheint, gehen Zuckerlösungen nicht in Alkohol, sondern, ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung in einem dem Gummi ähnlichen Stoff über. Dieser Process wird namentlich leicht durch das Pflanzeneiweiss der Runkelrüben u. s. w. eingeleitet, aber durch Gerbstoff, Alaun, Schwefelsäure aufgehoben, woraus hervorgeht, dass ohne alles Ferment diese Art Gährung doch nicht erfolgen kann. — Zur schleimigen Gährung pflegt man auch jenen Process zu rechnen, welcher im Runkelrübensafte von selbst eintritt und welcher die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker, des Traubenzuckers in Mannit und in Milchsäure zur Folge hat. Die Milchsäure bildet sich aber auch z. B. im Sauerkraute, in den sauren Gurken, wo sie nicht aus Traubenzucker entstehen kann. In andern Fällen entsteht Milchsäure neben Essigsäure z. B. beim Verderben mancher Weine, welches dann durch etwas Gerbstoff verhindert werden kann. Endlich bildet sie sich neben einer wie es scheint eigenthümlichen flüchtigen Säure (Kleistersäure von CHEVREUL) bei dem Sauerwerden des Kleisters. — Viele von diesen Säuerungsprocessen, welche überhaupt noch ihre nähere Aufklärung von künftigen Untersuchungen erwarten, scheinen ohne alle fermentartige Einwirkung vor sich gehen zu können und würden daher nur der Anfangspunkt der völlig freiwilligen Zersetzung d. h. der Fäulniss sein.]

A n h a n g.

Von den Anwendungen der Gährung und ihrer Produkte.

[Die Produkte der Gährung, welche im gewöhnlichen Leben Anwendung finden, nennt man im Allgemeinen Wein, Branntwein, Bier und Essig.

Auch bei der Brodbereitung ist der Gährungsprocess im Spiele. Unter den Zerstörungsprodukten des Alkohols hat nur der Aether, nebst einigen seiner Verbindungen eine ausgedehntere Anwendung.

Wein ist das auf die bekannte, hier nicht näher zu erörternde Art, gewonnene Gährungsprodukt des Traubensaftes oder Mostes, welcher im Allgemeinen eine Auflösung von Pectin, Eiweiss, Zucker, Weinsäure und Salzen in Wasser ist. Bei der Nachgährung auf den Fässern setzt er die sogenannte Weinhefe ab, welche hauptsächlich aus doppelt weinsaurem Kali (ungefähr 60 p. C.), andern weinsauren Salzen, phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali, Eiweiss, Chlorophyll, Fusesöl u. s. w. besteht; aus ihr setzt sich eine Rinde von unreinem doppelt weinsaurem Kali ab, welche roher Weinstein (*Tartarus crudus*) heisst (s. Weinsäure). Das Eiweiss in der Hefe soll durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung fällbar sein. Zieht man den Wein von beendigter Gährung auf Flaschen, so sammelt sich die Kohlensäure der Nachgährung in der Flüssigkeit und man erhält ein moussirendes Getränk. — Jeder Wein besteht aus Alkohol, Wasser, Oenanthsäureäther, Zucker, Gummi, Extractivstoff, Farbstoff (bei rothen Weinen auch Gerbstoff), freier Essigsäure, weinsauren Salzen u. s. w.; seine Eigenschaften werden durch die Verhältnisse dieser Bestandtheile bestimmt. Der Geschmack insbesondere wird zwar, als allgemeiner Weingeschmack, von dem Gehalte an Alkohol und Oenanthäther bedingt (von welchem auch der Geruch abhängt), aber er wird durch die freie Säure bei den weissen Weinen, durch Gerbstoff bei Rothweinen, durch überwiegenden Zucker (der, wie beim Sect, zuweilen durch absichtlichen Zusatz eingedickten Traubensaft vermehrt ist), so wie vielleicht durch manche eigenthümliche Stoffe mannichfach modificirt. Auch die Stärke oder berausende Kraft des Weines scheint nicht allein vom Alkohol, sondern auch zum Theil vom Oenanthäther herzurühren, wenigstens ist wohl die Verstärkung vieler Weine durchs Alter in der zunehmenden Bildung des letztern zu suchen. Der Alkoholgehalt hängt zunächst von dem Zuckergehalte des Traubensaftes und dann von der mehr oder minder vollständigen Gährung ab; er ist sehr verschieden und auch die verschiedenen Angaben über dieselben Sorten können wegen des Einflusses der Behandlung auf dem Lager und der Verschiedenheit der Jahrgänge nicht völlig übereinstimmen. Die sogenannten Liqueurweine, d. h. die zuckerreichen (Madeira, Portwein, Capwein, Malaga, Sicilianer, Griechischer Wein u. s. w.) enthalten durchschnittlich 16 — 18 Volumenprocente Alkohol, Burgunder 12 — 15, Franzwein 11 — 12, Rheinwein 8 — 13, Tokayer 10 — 11. Dieser Alkoholgehalt lässt sich wegen der andern Bestandtheile nicht bloss durch das specifische Gewicht bestimmen, sondern nur durch Destillation und Prüfung des Destillats. Die Farbe des Weins hängt bei den sogenannten weissen vom Extractivstoff ab; der rothe Wein,

welcher nur dadurch entsteht, dass man den Saft der blauen Trauben über den Schalen gähren lässt, wird von einem besondern Farbstoffe gefärbt, welchen man oft mit andern Farbstoffen nachahmt. Indessen verhält sich auch echter rother Wein nicht immer gleich. Bleizucker soll nach VOGEL nur mit ächtem einen grüngrauen, mit andern Farbstoffen einen blauen oder rothen Niederschlag geben. Der ächte Rothwein entfärbt sich durch die Bildung des Niederschlags; dasselbe erfolgt, wenn man ihn mit Alaunlösung und dann mit kohlensaurem Kali versetzt, wobei nach NEES v. ESENBECK der ganze Farbstoff als schmutziggauröthlicher Niederschlag mit der Alaunerde niederfällt. Es ist jedoch jedenfalls zweckmässiger, bei der Probe einen ächten Rothwein zur Vergleichung zu haben. — Von der Zusammensetzung des Weins hängt auch seine verschiedene Haltbarkeit ab, und auch hierin weichen die Weine sehr ab; manche gehen z. B. auch in verschlossenen Gefässen in schleimige Gährung über, was sich durch etwas Gerbstoff beseitigen lässt. Das Stärkerwerden des Weins durch das Lagern hängt zum Theil auch davon ab, dass sich durch die Wände der Fässer hindurch mehr Wasser als Alkohol verflüchtigt. Manche Weine enthalten zu viel freie Säure und werden daher unangenehm; man kann diess durch Kreide ohne Schaden beseitigen. Zusatz von Bleizucker, der sich durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken liesse (zu Verbesserung des Geschmacks), kommt wohl nicht mehr vor. Die Natur der Säure im Weine anlangend, so scheint bei der Gährung ein Theil der Weinsäure in Aepfelsäure überzugehen; Essigsäure erscheint wohl schon als Gährungsprodukt. — In medicinischer Hinsicht erfüllen die verschiedenen Weine verschiedene Zwecke und es sind daher meist *Vinum rhenanum*, *gallicum*, *malaccense* und *hungaricum* in den Officinen vorrätzig. Es ist nur darauf zu sehen, dass sie rein und uaverfälscht sind.

Der Wein wird nicht selten als Extractionsmittel für Pflanzenstoffe benutzt und man pflegt dazu sehr häufig rothen französischen Wein oder Malaga anzuwenden; indessen würden jedenfalls gute weisse Rheinweine überall da, wo die freie Säure — die übrigens keinem Weine ganz fehlt — nichts schadet, allemal besser sein, da ihr Auflösungsvermögen nicht durch eine grosse Menge bereits aufgelöster Stoffe, wie namentlich bei den Liqueurweinen, geschwächt ist. Der Wein wird namentlich oft mit bittern und adstringirenden Stoffen, welche zugleich etwas balsamisch-harzige haben, z. B. China, Quassia u. s. w. verbunden.

Es lassen sich bekanntlich auch aus dem Saft anderer Beeren (besonders Johannisbeeren), aus dem ausgepressten Saft der Aepfel und Birnen (*Cider*), aus Stärkezuckerlösung mit Zusatz von Hefe und andern geschmack- und geruchgebenden Stoffen weinige Getränke bereiten. Da alle jene natürlichen Säfte freie Pflanzensäuren enthalten, so hat BOUILLON überhaupt freie Pflanzensäuren für wesentlich bei der Weingährung gehalten und behauptet,

dass Most nach völliger Abscheidung der Weinsäure nicht mehr gähre, so wie dass die Weinsäure selbst durch die Gährung zerstört werde. Der Cider hat seine eigenthümlich nachtheiligen Wirkungen bei anhaltendem Gebrauche von der Menge der freien Säuren.

In vieler Hinsicht dem Weine ähnlich ist das Bier. Es kann natürlich hier nur im Allgemeinen die Begründung der bei seiner Bereitung vorkommenden Processe betrachtet werden. Das Getreide, insbesondere die Gerste, wird zuvörderst in Malz verwandelt, d. h. man lässt sie keimen, um die Diastase zu entwickeln und deren Wirkung einzuleiten, unterdrückt die Keimung, ehe sich ein Blattkeim bilden kann, durch Trocknen (Darrren), bis die Wurzelkeime abfallen und schrotet dann die Körner. Man darrt entweder an der Luft oder in künstlicher Wärme; in letzterem Falle beschränkt sich, wenn man über 50° steigt, die Wirkung der Wärme nicht bloss auf Entziehung der Feuchtigkeit und Beförderung der Zersetzung des Stärkmehls durch die Diastase, sondern es beginnt auch ein Rösten, wovon die Farbe des Bieres abhängt, welches aber natürlich mit einem Verluste an Zucker und somit auch an Alkohol verbunden ist. — Aus dem geschroteten Malze bereitet man durch 1 — 2stündige Behandlung mit Wasser bei 60 — 80° ein Infusum, Würze genannt, welches im Wesentlichen nur eine Lösung von Stärkezucker und Gummi ist. Die Würze wird mit Hopfenzusatz (des Geschmacks wegen und um durch den Gerbstoff das Eiweiss vollständiger zu entfernen), gekocht, schnell auf 16 — 22° abgekühlt, mit Hefe versetzt, der Gährung bei einer Temperatur von 15 — 18° überlassen, bis die Gasentwicklung schwächer wird und die Hefe sich senkt. Darauf nimmt man den Schaum (Oberhefe) weg, zieht das Bier vom Bodensatze (Unterhefe) klar ab und lässt es in den Fässern nachgähren. In wiefern man also im Grossen mit Kartoffelstärke bereiteten Dextrinsyrup zum Bierbrauen anwenden könne, ist nicht zweifelhaft. Das Bier erscheint als eine wässrige Auflösung von Kohlensäure, Alkohol, Zucker, Gummi, Extractiv- und Farbestoff; die unvollständige Zersetzung des Zuckers ist dem Biere wesentlich und davon hängen die meisten Erscheinungen bei Aufbewahrung des Bieres, seine im Ganzen geringe Haltbarkeit und die Verminderung des Zuckers und Vermehrung des Alkohols beim Lagern des Bieres ab. Der Alkoholgehalt des Bieres ist im Ganzen sehr unbedeutend, steigt bei dem stärksten Ale nicht über 8 p. C., beträgt aber bei den sogenannten Lager- und Doppelbieren 3,5 — 4,5 p. C. Das Bier wird sehr leicht sauer; weniger leicht die mit Dextrinsyrup u. s. w. nachgeahmten Biere. Ausserordentlich häufig wird das Bier zu Ertheilung des Geschmacks oder auch wohl, um es berauschtender zu machen, mit bittern und narkotischen Substanzen verschiedener Art verfälscht; diese Verfälschungen ihrer Art nach mit Bestimmtheit nachzuweisen, ist kaum möglich. Dagegen kommen wohl, um sauer gewordenes Bier zu

verbessern u. s. w. Zusätze von kohlensauren Alkalien vor. — Auch das Bier kann als Excipiens in der Medicin benutzt werden. Man sollte aber dabei immer die weissen reinen Gerstenbiere oder, wenn Bitterkeit nöthig ist, die heller gefärbten Hopfenbiere (wie z. B. das bairische) und nicht jene auf Kosten aller wesentlichen Bestandtheile durch brenzliche Röstungsprodukte gefärbten dunkelbraunen Biere mancher Gegenden benutzen.

Nicht überall kann sich der Alkoholgehalt einer Flüssigkeit unmittelbar aus dem specifischen Gewichte (mittels des Aräometers) ergeben, wie schon angeführt worden. Man muss dann die Flüssigkeit destilliren bis aller Alkohol übergegangen ist und das Destillat mit dem Aräometer oder auf andere Weise prüfen; daraus wird leicht der Alkoholgehalt berechnet. Es ist aber auch interessant, die andern Bestandtheile zu bestimmen. Für Wein und Bier haben daher ZENNECK, FUCHS und HAENLE Proben angegeben, unter denen sich die von FUCHS sehr durch grosse Einfachheit empfiehlt. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft des reinen Kochsalzes, sich in 35 Theile Wasser zu lösen. Wenn man daher vom Biere Kohlensäure und Alkohol ganz abdestillirt hat, so lässt sich aus der Menge des Kochsalzes, die vom Rückstande gelöst wird, die Menge des schon aufgelösten — das Bierextract — berechnen. Für Berechnung solcher Proben sind mannichfache Tabellen gegeben worden. BERZELIUS hält es jedoch stets für das Vorzüglichste, die fixen Theile geradezu durch vorsichtiges Abdampfen, die flüchtigen durch Destillation zu bestimmen.

Branntwein wird überhaupt der wasserhaltige Alkohol genannt, wie er unmittelbar durch technische Processe gewonnen wird. Er ist Franzbranntwein, wenn man ihn durch Destillation von Wein oder gegohrnen mit Wasser verdünnten Weintrebern, Arak, wenn er aus Reis, Rum und Ratafia, wenn er aus gegohrnen Melassen und Syrupen gewonnen wird. Diese bisher erwähnten Branntweinarten enthalten wenig Fuselöl. Mehr davon enthält der in Europa aus Getreide und Kartoffeln dargestellte. Auch hier wird das Getreide gemalzt, das Malz schwach getrocknet, geschrotet, hierauf mit kochendem Wasser breiartig angerührt, nach 3 — 4 Stunden die Flüssigkeit (Maische) durch Zusatz von kaltem Wasser (Stellen) abgekühlt, mit Hefe zersetzt und nun die Gärung in einem verschlossenen, aber doch der Kohlensäure noch einen Ausweg gestattenden Bottich abgewartet. Dann destillirt man. Die Kartoffeln werden erst gekocht, dann durch verschiedene Vorrichtungen zerrieben, um das Stärkmehl blozulegen, was nach SIEMENS am vollkommensten geschieht, wenn man Pflanzeneiweiss und stärkeartige Faser durch einen geringen Alkalizusatz auflöst. Der aus den Kartoffeln mit Wasser erhaltene sehr dünne Brei wird möglichst kalt gehalten, mit etwas Gerstenmalz versetzt und nun weiter behandelt, wie beim Kornbranntwein. Das erste, noch sehr verdünnte und

fuselreiche Destillationsprodukt pflegt man Lutter zu nennen und durch abermalige Destillation desselben wird erst der Branntwein gewonnen. Auch der Branntwein ist nur ein verdünnter, fuselöhlhaltiger Weingeist, dessen Alkoholgehalt durch das spec. Gewicht bestimmt wird und dessen Reinigung oben schon angegeben wurde.

In den Apotheken wird der Weingeist (*spiritus vini*, *esprit de vin*, *spirit of wine*, Sprit) von sehr verschiedenen Concentrationsgraden vorräthig gehalten. Käuflich soll eigentlich nur Kornbranntwein (*spiritus frumenti*, *eau de vie*, *brandy*) und zwar ein möglichst fuselfreier sein. In der *Pharm. Saxonica* findet sich auch Franzbranntwein (*spiritus vini gallicus s. genuinus*) von einem spec. Gew. = 0,90 aufgeführt. Zu manchen Darstellungsprocessen, zu Bereitung äusserer Mittel u. s. w. ist er völlig genügend. Aus diesem wird nun durch Rectification, zu welcher nach der *Pharm. Bor.* Holzkohle und Potasche angewendet werden soll, der *spiritus vini rectificatissimus* (*Alcohol vini*), von einem spec. Gew. = 0,845 gewonnen. Die *Pharm. Bor.* kennt noch einen durch weitere Rectification mittels $\frac{1}{15}$ kohlensaurem Kali auf 0,82 gebrachten *spiritus vini alcoholisatus*. Der *spiritus vini rectificatus*, von 0,89 bis 0,905, sonst durch Destillation des Branntweins für sich gewonnen, soll jetzt, was offenbar besser ist, durch Verdünnung von 17 Theilen des *sp. v. rectificatissimus* mit 7 Th. destillirtem Wasser hergestellt werden. Es ist hierbei zu bemerken, dass durch Rectification über Kalk der Weingeist leicht einen übeln Geschmack bekommt. — Der Weingeist ist ein ganz allgemein angewendetes Excipiens für Alkaloide, ätherisch-ölige, harzige und bittere Mittel, nicht selten auch für Salze und die damit erhaltenen Auflösungen nennt man Tincturen oder Essenzen. Er wirkt dabei nur auflösend und die Tinctur giebt dann beim Abdampfen ein spirituöses Extract, nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der übrigens nicht hieher gehörenden *Tinctura ferri acetici* nach älteren Bereitungsarten, geht der Alkohol selbst einen Zersetzungsprocess ein; auch die *Tinctura kalina* gehört hieher und es wird aus dem oben Gesagten klar sein, welche Zersetzungen hier Statt finden. Die Liqueure sind Auflösungen von Zucker und ätherischem Oel in Weingeist; die sogenannten abgezogenen Wässer und Branntweine werden zum Theil so dargestellt, dass man den Weingeist über einem aromatischen Stoffe umdestillirt, oder seine Dämpfe durch einen solchen streichen lässt. In den Gewerben wendet man namentlich die Auflösungen der Harze in Weingeist — die weingeistigen Lackfirnisse — von denen schon oben die Rede war, an. — Zu Bestimmung der Stärke des Weingeistes dienen die Aräometer, deren nähere Betrachtung in die Physik gehört. Die verschiedenen Aräometer liefern alle die Angabe des spec. Gewichts, meist aber nur comparativ in Graden ausgedrückt. Man hat

viele Tabellen, um daraus den Alkoholgehalt dem Gewicht und Volumen nach zu berechnen.

Von den Zersetzungsprodukten des Alkohols ist namentlich der Aether (Schwefeläther, *Aether communis s. sulphuricus* *) nicht allein in der Pharmacie, sondern auch zu feineren Firnissen u. s. w. technisch angewendet. Pharmaceutisch braucht man den Aether zu Bereitung mancher Extracte und Tincturen, welche vorzüglich harzige, ätherischölige, alkaloidische, aber auch fette Stoffe enthalten können. Obgleich es jetzt leicht ist, einen guten Aether käuflich zu erhalten, soll doch derselbe nach den meisten Pharmakopöen von Apothekern selbst durch Destillation gleicher Theile Schwefelsäure und Weingeist von 0,82, Schütteln des Destillats mit Kali und Rectification über Kohle und Magnesia usta dargestellt oder wenigstens der käufliche Aether auf letztere Art rectificirt werden. Der so erhaltene Aether ist noch nicht wasserfrei und hat ein spec. Gew. von 0,73 bis 0,74. Es ist namentlich darauf zu sehen, dass er von Säure (besonders schwefliger) ganz frei sei, auch soll er beim Verdunsten kein Weinöl zurücklassen. — Von den Verbindungen des Aethers sind zwei neutrale officinell, doch nur in einer mit ziemlich viel Alkohol vermischten Form, wovon der Grund in der Anwendung überschüssigen Alkohols bei der Bereitung liegt. Der Salpeterätherweingeist, *spiritus nitrico-aethereus s. spir. niri dulcis* der Officinen, wird nach der *Pharm. Bor.* gewonnen durch Destillation von 6 Th. Salpetersäure mit 24 Th. *spir. vini rectificatissimus* bis 20 Theile übergegangen sind, und Rectification des Destillats über Magnesia. Er soll möglichst säurefrei und 0,84 — 0,85 schwer sein. Gelbe Färbung würde Weinöl, grünliche freie salpetrige Säure anzeigen. Er ist, wie die folgenden, in kleinen Gläsern sorgfältig aufzuheben. Der Essigäther, *aether aceticus* oder *naphtha aceti*, wird erhalten durch Destillation von 12 Th. trockenem essigsauren Natron mit 6 Th. Schwefelsäure und 10 Th. *spir. vini alcoholisatus*, nochmalige Cohobation, Vermischen des Produkts mit essigsaurer Kalilösung und Rectification des ausgeschiedenen Aethers über Kohle und Magnesia. Das Produkt darf keine freie Säure enthalten, muss den reinen Essigäthergeruch haben, durch wässrige Barytsalzlösungen nicht getrübt werden; kohlen-saures Kali darf nicht darin zerfließen. In Wasser darf er sich nicht ganz auflösen, was ein Zeichen von zu grossem Alkoholgehalt sein würde. Das spec. Gew. sei 0,885 — 0,895. — Salzätherweingeist, *spiritus muriatico-aethereus, spir. salis dulcis*, ist eine Lösung von dem sogenannten schweren Salzäther in Weingeist; man erhält ihn durch Destillation von 16 Th. Kochsalz, 6 Th. Braunstein, 12 Th. Schwefelsäure und 48 Th. *spir. vini*

*) Natürlich nur, weil er mit Schwefelsäure dargestellt ist.

rectificatiss., bis 36 Th. übergegangen sind; das Destillat wird über Magnesia rectificirt. Spec. Gew. des Produkts = 0,835 — 0,845; freie Säure soll nicht anwesend sein, und weder Silbersalz noch kohlen-saures Kali (welches Chlor-mangan anzeigen würde) eine Trübung verursachen, letzteres auch nicht darin zerfliessen; beim Verflüchtigen darf kein Rückstand bleiben.

Das rohe Produkt der sauren Gährung heisst Essig. Man kann Essig aus allen alkoholischen Flüssigkeiten bereiten; der beste (Weinessig) wird erhalten aus schlechten Sorten Wein; Bieressig wird erhalten aus Würze, die man beide Stadien der Gährung durchlaufen lässt; Branntwein mit Zucker versetzt, Rosinenabkochung, Cider, Weintrebern u. s. w. geben alle auch Essig; die Stärke des Produkts steht natürlich im geraden Verhältnisse des Gehaltes des sogenannten Essiggutes an Alkohol und resp. an Zucker, die Reinheit richtet sich danach, ob das Essiggut viel färbende, extractive, oder sonst nicht durch die Gährung veränderliche, aber auflösliche Bestandtheile enthält. In allen Fällen ist das Essiggut mit Hefe, Sauerteig u. s. w. zu versetzen und bei 30 — 35° mit der Luft in Berührung zu lassen. Auf der Erfüllung dieser letztern Bedingung beruhen, wie schon gesagt, die sogenannten Schnellessigapparate. Der käufliche Essig ist also eine Auflösung von Essigsäure in Wasser, welche ausserdem noch Farbstoff, Extractivstoff, beim Weinessig auch noch die Säuren und Salze des Weins enthält. Auch hier kann daher der Essigsäuregehalt nicht aus dem specif. Gewichte beurtheilt werden. Es ist daher dieser Gehalt nur durch Sättigung mit Alkali zu bestimmen. Darum wird aber der Essig häufig mit Mineralsäuren verfälscht, welche indessen leicht durch Geschmack und ihre bekannten, charakteristischen Reactionen zu erkennen sind. Man hüte sich dabei, die Weinsäure nicht mit Schwefelsäure zu verwechseln, prüfe also stets die Löslichkeit des Niederschlags in Säuren. Scharfe Pflanzenstoffe behalten ihre Schärfe, auch wenn man den Essig mit Alkali sättigt. Als allgemeines Reagens auf Mineralsäuren im Essig hat KUHN den *Tartarus emeticus* empfohlen. Metallische Beimengungen werden nicht leicht vorkommen, dann aber auch nicht schwer auf die gewöhnliche Weise zu erkennen sein. Weinstein ist zwar stets vorhanden, doch soll der Essig beim Abdampfen auch keinen zu grossen Rückstand lassen. In den Officinen soll sich ein reiner Essig von wenigstens einer solchen Stärke finden, dass er $\frac{1}{10}$ seines Gewichts kohlen-saures Kali sättigt. Aus diesem Essig wird auf die bereits unter Essigsäure angegebene Art durch Destillation Essigsäure verschiedener Concentrationsgrade gewonnen. Den sauren, extractartigen, leicht brenzlich werdenden Destillationsrückstand nannte man sonst *sapo aceti*.

Eine ganz eigenthümliche Anwendung der Gährung macht man beim Brodbacken. Dieser technische Process beruht darauf, dass in dem in warmer Luft mit Wasser angeknetheten Mehle durch die Einwirkung des Klebers

auf das Stärkmehl ebenfalls Zucker und Gummi entsteht; der erstere geht nun entweder durch Zusatz von Hefe (bei den Weissbäckereien) oder von Sauerteig (beim Brod) in eine Gährung über, welche im letztern Falle schnell zur Säurebildung hinneigt und durch die Entwicklung von Kohlensäure und Alkoholdampf in der Masse das sogenannte Gehen des Teiges bewirkt. Durch das Backen wird der Process, durch Entziehung des Wassers, unterbrochen und man hat dann eine blasse, aufgetriebene, aus unverändertem Mehl, Zucker und Gummi bestehende, im zweiten Falle auch saure Masse. Hat der Teig keine zähe Beimischung wie Kleber, so entweichen die Gase, ohne dass der Teig aufgeht, man kann daher aus Stärkmehl, Zucker und Hefe nur durch Zusatz von Hausenblase oder Eiweiss gehende Teige erhalten. Es ist hiernach wohl klar, dass man, wenn der Teig mit kohlen-saurem Wasser (was indess wenig praktisch sein würde) oder mit solchen Salzen versetzt, die von selbst in der Hitze oder durch Einwirkung der im Teige entwickelten freien Essigsäure Kohlensäure entwickeln, das Gehen des Teiges künstlich gesteigert werden kann und möchte diess auch angehen, wenn es ohne Nachtheil für die Gesundheit oder für die andern Eigenschaften eines guten Brodes ausgeführt werden kann. Alle andern Salze, als kohlen-saure Alkalien in geringer Menge, sind der Gesundheit nachtheilig, versteht sich mit Ausnahme des in gastronomischer Hinsicht unentbehrlichen Kochsalzes.]

Capitel IX.

Von der Fäulniss.

[Wenn wir unter Fäulniss jene Zersetzung verstehen, welche die dem Kreise des Lebens entrissenen Pflanzenstoffe dadurch erleiden, dass ihre Bestandtheile einfacheren Verwandtschaften zu folgen streben, so ergiebt sich daraus von selbst Folgendes: Diejenigen organischen Stoffe, deren Bestandtheile mit der grössten verhältnissmässigen Energie an einander haften und welche, als Ganzes betrachtet, schon einen sehr deutlichen chemischen Character zeigen, wie z. B. stärkere Säuren, Alkaloide, ätherische Oele, Harze faulen in der Regel schwer oder gar nicht; mit der Zahl der verschiedenen Bestandtheile wächst die Neigung zur Fäulniss; das Eintreten der Fäulniss hängt ebenfalls mehr oder weniger von den Bedingungen fast aller chemischen Action: Feuchtigkeit, atmosphärische Luft und Temperatur ab, man kann daher durch vollständige Entziehung einer dieser Bedingungen (Austrocknen, Aufbewahren im *Vacuo* oder luftleerem Wasser, Gefrieren), worauf alle Aufbewahrungsmethoden (auch das Einsalzen und in Spiritus setzen auf Wasserentziehung) beruhen, organische Stoffe ziemlich vollständig vor der Zer-

setzung schützen. An der Luft findet also die vollkommenste, von Sauerstoffabsorption und Kohlensäurebildung begleitete Fäulniss Statt. Da indessen nicht allein die Verwandtschaft der Elemente zu den äussern Einwirkungen, sondern auch untereinander hier in Frage kommt, so kann auch bei fast gänzlicher Abwesenheit der Luft durch inneren Umsatz der Bestandtheile eine langsame Zersetzung Statt finden, deren Produkte ganz andere sind, als die der eigentlichen Fäulniss. Hieher gehört die langsame Zerstörung unter Wasser, welche gewöhnlich von Infusorienbildung begleitet, aber in ihren endlichen Produkten der Fäulniss an der Luft sehr ähnlich ist, indem die vom Wasser absorbirte Luft mitwirkt. Ganz anderer Art ist die Zerstörung organischer Stoffe unter der Erde, d. h. in ziemlicher Tiefe unter der Oberfläche. Man glaubt sich jetzt berechtigt, die Braunkohlen, die Steinkohlen, und die verschiedenen fossilen harz- und öllartigen Stoffe (Asphalt, Retinit*), Steinöl u. s. w.) als Produkte einer solchen Zersetzung anzusehen. Es ist hier nicht der Ort auf die Begründung dieser Ansichten näher einzugehen und es wird zweckmässiger sein, diese Classe von Körpern der Oryktognosie und Mineralchemie zu überlassen. Nur die einfacheren unter ihnen, die fossilen Harze und Oele, werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung einige Bemerkungen erfordern. — Was nun also zunächst die eigentliche Fäulniss anlangt, so wissen wir über den Process selbst nur, dass Sauerstoff absorbiert, Kohlensäure und je nach der Zusammensetzung des Körpers auch noch andere Gasarten, Kohlenwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. entwickelt werde, welche die Ursachen des übeln Geruches sind; die Zersetzung ist zuweilen so heftig, dass sie von Erhitzung begleitet ist; dabei wird das Residuam immer kohlereicher, verwandelt sich in extractartige Masse, Humin, Quellsäuren, Kohle und bildet so, indem das Wasser die Salze fortspült, dagegen anorganischer Staub, Verwitterungsreste der Felsarten u. s. w. sich beimengen, die sogenannte Dammerde oder den Humus. Diesem Humus bleiben nun einerseits wenige zerstörbare Pflanzenstoffe, als Harz, Wachs u. s. w. in verschiedener Quantität beigemischt, andertheils verbindet sich die negative Form des Humins und die Quellsäuren mit den sich vorfindenden Basen zu Salzen. Die sogenannte Kohle der Dammerde (Humuskohle) scheint nichts weiter zu sein, als indifferentes Humin, da sie in Luft und Wasser allmählig auflöslich und in Alkalien zu Huminsäure wird. Ueber die Huminsäure und die Quellsäuren ist hier nur noch Einiges aus später bekannt gewordenen Untersuchungen von BERZELIUS und HERMANN nachzutragen. Alle diese Säuren lassen sich aus der Dammerde zum Theil schon durch Wasser anziehen, vollständiger durch Alkalien. Die durch

*) Der Bernstein ist gewiss kein Produkt, sondern nur ein Ueberrest.

Ann. des Uebers.

Wasser ausgezogene Huminsäure reagirt nicht sauer, wie die durch Säuren aus alkalischer Lösung gefällte, sonst aber verhalten sich beide gleich auf die S. 90 erwähnte Weise. Indessen lässt sich die Huminsäure aus der Dammerde schwerlich so rein erhalten, wie durch die künstliche Bereitung. — Die Quellsäuren, deren künstliche Bildung durch Salpetersäure bereits erwähnt worden ist, und welche sich durch ihren Stickstoffgehalt auszeichnen, scheinen stets mit dem Humin vorzukommen, wenigstens findet sich Quellsäure in dem wässerigen Extracte der Dammerde und des vermoderten Holzes. Die Quellsatzsäure ist nur ein Produkt von der Einwirkung der Luft auf die Quellsäure. Wie man diese Säure aus den eisenoxydreichen Absätzen der Quellen darstellt, ist S 91 erwähnt, daselbst auch ihr Verhalten beschrieben worden. HERMANN fand in der Quellsäure 40,24 C, 7,69 H, 7,5 N, 44,57 O = $C_7 H_{16} N_1 O_6$, Atomgewicht 1323,3, Sättigungscapacität 7,56. BERZELIUS fand für die beiden letztern Verhältnisse durch Untersuchung der Salze 1333,4 und 7,5. — Die Quellsatzsäure scheint sich nach BERZELIUS als eine aus Quellsäure und einem Zersetzungsprodukt zusammengesetzte Säure betrachtet werden zu können. Sättigt man frisch gefällte Quellsatzsäure mit Kali, digerirt die Lösung mit Alaunerdehydrat, so wird letzteres braun und aus der Lösung fällt essigsäures Kupferoxyd reines quellsaures Kupfer. Diese und ähnliche Erscheinungen würden sich jedoch auch durch eine Verbindung der Quellsatzsäure und Quellsäure erklären lassen. Man erhält die Quellsatzsäure übrigens auf die angegebene Art in zwei Abänderungen, von denen die eine in Alkohol und Wasser löslicher ist, als die andere und nur die erste die oben angegebenen Resultate (Abscheidung von Quellsäure) giebt, sonst verhalten sich beide gleich; durch Salpetersäure scheinen sie sich in Quellsäure überführen zu lassen. HERMANN fand in der Quellsatzsäure 62,57 C, 4,80 H, 15,00 N, 17,63 O = $C_{14} H_{14} N_3 O_3$; Atomgewicht 1722,9, Sättigungscapacität 5,8; BERZELIUS fand 1698,0 und 5,9. Als die beiden Hauptprodukte der Fäulniss unter Wasser sind anzusehen der sogenannte Schlamm, dessen Constitution ganz der Dammerde gleich ist, und der Torf; dieser enthält ausser unzerstörten Pflanzenresten, Harz, Wachs, verschiedenen löslichen und unlöslichen Salzen auch eine brennbare, dunkelbraune Substanz in grosser Menge, welche sich durch Alkalien ausziehen lässt und von dem Humin dadurch unterscheidet, dass die alkalische Lösung bei gewisser Concentration gelatinirt.

[Wir haben nun nur noch kurz jener harzigen und öligen fossilen Stoffe zu gedenken, welche eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den natürlichen Harzen und Oelen zeigen, aber, wie gesagt, nur in der Oryktoognose speciell beschrieben werden können. Von ihnen sind der Retinit oder Retinasphalt der Braunkohlenlager, der fossile Copal von Highgate-Hill nicht unwahrscheinlich mit demselben Rechte für natürliche Harze zu

halten, wie Bernstein; auch sie bestehen aus mehreren Harzen und verhalten sich in jeder Hinsicht wie Harze; in ihre Zusammensetzung geht Sauerstoff in einiger Menge ein, obgleich schon hier das Vorwalten des Kohlenstoffs bemerkbar wird. Ihnen am nächsten kommt der Asphalt oder das Judenpech, eine pechschwarze, elektronegative Masse, welche sich durch Alkohol und Aether in mehrere Theile zerlegen lässt. Der in Alkohol und Aether unlösliche, aber in Steinöl lösliche Theil ist der beträchtlichste, er schmilzt bei 300° ohne zersetzt zu werden. BOUSSINGAULT hat ihn Asphaltène genannt und = $C_{20}H_{32}O_3$ gefunden. Dasselbe Asphalten kommt auch vor in dem sogenannten Bergtheer, welcher eine Auflösung von Asphalten und einem gelben Harze in einem eigenthümlichen, mit Wasser übergehenden, ätherischen Oele ist. Dieses Oel, Petrolène von BOUSSINGAULT genannt, ist blassgelb, vom charakteristischen Asphaltgeruche, leichter als Wasser, kocht bei 280°, brennt leicht, löst sich leicht in Aether und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl; das Asphalten lässt sich daher als Petrolenoxyd betrachten. — Eine Substanz von mehr fettartigen Eigenschaften, d. h. geruch- und geschmacklos, schmelzbar, brennbar, unverändert destillirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Oelen findet sich in den als Bergtalg, Hatchetin, Schererit, Ozokerit, Idrialit (mit Quecksilberlebererz), Naphthein u. s. w. beschriebenen Fossilien. Alle diese Substanzen enthalten keinen Sauerstoff; das Verhältniss von C: H wird aber verschieden angegeben. THOMSDORFF fand einen Bergtalg = CH; der Ozokerit, welcher in seiner Eigenschaft mit dem Wachs übereinkommt, sich auch zu Kerzen benutzen lässt, ist nach MACNUS und MALAGUTI = CH_2 ; das Idrialin endlich, d. h. jener krystallinische Stoff, welcher sich bei Erhitzung des Idrialits sublimirt, und welches auch durch Kochen des Idrialits mit Terpentinöl ausgezogen werden kann, ist nach DUMAS = C_2H_3 ; letzterer Stoff löst sich nur in kochendem Terpentinöl und wird von Schwefelsäure mit charakteristischer dunkelblauer Farbe aufgelöst. Mit dem Ozokerit kommt nach JONSTON in der Zusammensetzung überein das sogenannte fossile Caoutchouc oder elastische Erdpech, welches in seinen Auflösungsverhältnissen sich sehr dem Caoutchouc nähert, aber an Aether und Terpentinöl im Kochen ein gelbbraunes nicht elastisches Harz abgibt, während eine ebenfalls nicht elastische graue Masse zurückbleibt. Der für uns wichtigste aller dieser Stoffe ist das Steinöl (Naphtha, Petroleum). Es kommt an verschiedenen Stellen der Erde mit Quellwasser hervor und schwimmt dann auf der Oberfläche des Wassers. Am caspischen Meer bei Baku kann fast überall ein solcher Naphthabrunnen gegraben werden. Am reinsten sind die Naphtha von Baku, von Monte Ciaro, weniger rein das Steinöl aus Birma, von Tegernsee, von Amiano u. s. w. Durch Destillation von Steinkohlen wird eine dem Steinöl ganz gleiche Flüssigkeit

(Steinkohlenöl) gewonnen; wie denn überhaupt die Erscheinungen, welche die Steinkohlen bei trockner Destillation zeigen, auf ihrem Gehalte an solchen harzigen und öligen Produkten beruhen. Je reiner die Naphtha, desto weniger gefärbt, desto leichter ist sie (man hat sie von 0,75 bis 0,85 spec. Gew.) und desto weniger Rückstand lässt sie bei Destillation mit Wasser. Nicht selten kommt das weiterhin zu erwähnende Paraffin darin vor, welches dann bei 75—79° übergeht und krystallinisch erstarrt; ein Umstand, der sehr gegen die hier angenommene Entstehungsweise des Steinöls spricht. Der flüchtigste Theil der Naphtha, welcher bis mit 70° übergeht, hat ein spec. Gew. = 0,753. An der Luft verändert sich das Steinöl nicht. Es brennt ganz ruhig; ein Gemenge von Steinöldampf und Sauerstoff verpufft durch den elektrischen Funken. In glühenden Röhren zersetzt sich das Steinöl und man erhält dabei eine ähnliche bei 350° in Krystallen sublimirbare Substanz, wie bei Zersetzung von Alkohol- und Aetherdampf. Steinöl löst sich nicht in Wasser, ist aber mit absolutem Alkohol, Aether und Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es wirkt als Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, viele Harze u. s. w. Chlor wirkt unter Salzsäureentwicklung und Bildung einer öligen Verbindung zersetzend. Alkalien wirken nicht auf Steinöl, Säuren wenig; selbst Kalium verändert sich nicht darin. Die Naphtha ist jedenfalls ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele oder vermag sich durch Zersetzung in der Hitze stets in neue Produkte verschiedener Flüchtigkeit und Schwere zu zerlegen; es ist nämlich nach den Untersuchungen von HESS nicht wohl möglich, bei Destillation von Steinöl (welche von 20° an bis 215° und höher kochende Produkte liefert) zu Destillationsprodukten von constantem Siedepunkte zu kommen. Nach SAUSSURE, DUMAS, BLANCHET und SELL bestehen die Naphthen verschiedenen spec. Gewichts und Kochpunkts aus $C_3 H_5$. Das spec. Gew. des Dampfes der bei 70° kochenden Naphtha fand DUMAS und SAUSSURE 2,833, was mit jener Formel übereinstimmt. HESS hat jedoch neuerdings zu zeigen versucht, dass alle hier vorkommenden verschiedenen Produkte, auch die Steinkohlennaphtha ohne Unterschied isomerisch und $= CH_2$ seien. Die Entscheidung darüber bleibt näheren Untersuchungen noch vorbehalten.]

Vierter Abschnitt.

Von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Hitze.

[Hohe Temperaturen verstärken bekanntlich die meisten Elementarverwandtschaften, um so mehr, je einfacher sie sind, sie schwächen aber im Allgemeinen die Verwandtschaften zusammengesetzter Körper; dabei hat die mehr oder minder grosse Neigung der Körper, Gasgestalt anzunehmen,

bedeutenden Einfluss. Es ist hieraus von selbst erklärlich, wie sehr durch Erhöhung der Temperatur das natürliche Bestreben der organischen Stoffe, sich zu zersetzen und einfachere Verbindungen zu produciren, unterstützt werden muss. Geschieht die Erhitzung an der Luft, so tritt die überwiegende Verwandtschaft des Sauerstoffs hinzu und das Resultat der dann in der Regel mit Feuererscheinung verbundenen Zersetzung ist allemal zuletzt (unter günstigen Bedingungen) vollkommene Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs zu Kohlensäure und Wasser, wobei überschüssige Kohle und Salze als Asche zurückbleiben, Stickstoff, wenn er da war, frei entwickelt wird. Wird aber die Luft ausgeschlossen, so kommen nur die im Körper selbst vorhandene Stoffe und ihre gegenseitige Verwandtschaft in Frage. Was von diesen bei der gegebenen Temperatur eine flüchtige Verbindung zu bilden vermag, wird diess thun, bei höhern Temperaturen werden neue Verbindungen überdestilliren, bis zuletzt Kohle übrig bleibt. Es ist zu vermuthen, dass für bestimmte Temperaturen diese Produkte bei demselben Stoffe ziemlich einfach ausfallen, wir pflegen jedoch immer nur das Gesamtergebniss zu untersuchen, welches sehr complicirt ist. Nur von der genauen Betrachtung bestimmter Temperaturgrenzen ist eine vollständigere Kenntniss der Produkte trockner Destillation, denn so nennt man diesen Zersetzungsprocess, zu erwarten. Da die verschiedenen Körper in ihrer Zusammensetzung so sehr variiren, müssen sie auch verschiedene Produkte geben, es lässt sich daher wenig Allgemeines sagen. Die erste Wirkung ist allemal Entwicklung von Wasser welcher mehr oder weniger schnell eine braune und schwarze Färbung der Substanz folgt. Bricht man hier ab, noch ehe die Entwicklung brennbarer Gase anfängt, so ist die Substanz geröstet und unterscheidet sich von der frischen namentlich durch braune Farbe, brenzlichem Geruch und Geschmack, Verlust des Wassers; vorhandenes Stärkmehl hat sich in Gummi, Zucker in Caramel verwandelt u. s. w. Geht aber die Erhitzung weiter, so schmilzt der Körper endlich, geräth ins Kochen und dieser Destillationsprocess geht bei immer steigendem Kochpunkte des Rückstandes fort, bis bei Glühhitze endlich nur Kohle bleibt. Ausser Kohle und den sich entwickelnden Gasen findet man in der Vorlage dann regelmässig ein (durch Essigsäure) saures, bei stickstoffigen Körpern jedoch von Ammoniaküberschuss selbst alkalisches Wasser, auf welchem sogenanntes Brenzöl schwimmt. Ausser diesen allgemeinen Resultaten werden hier und da noch krystallinische Sublimata u. s. f. beobachtet, und nur der erwähnten Flüssigkeiten kann man sehr verschiedene Verbindungen abscheiden. Wir werden im Folgenden erst die allgemeinen Produkte und dann die wichtigeren der speciell untersuchten abhandeln, wobei wir indess bemerken, dass diejenigen Produkte, welche manche Körper (namentlich organische Säuren) nur dadurch liefern, dass sie Kohlensäure oder Wasser verlieren, grössten-

theils schon an den gehörigen Orten abgehandelt sind, wie z. B. die gesammten Brenzsäuren, das Melanochin u. s. w. Dieses Zerfallen in Kohlensäure und einen flüchtigen Stoff, aus welchen man bekanntlich die Zusammensetzungswiese organischer Substanzen hat deduciren wollen, findet nun ganz besonders Statt bei Gegenwart von Basen, vorzüglich Kalk. Bei den Fettsäuren, der Valeriansäure, Bernsteinsäure u. s. w. haben wir der auf diese Art entstehenden Körper: *Succinon, Valeron, Oleon, Stearon, Margaron, Camphron* bereits gedacht; eine ausführlichere Betrachtung wird aber das Aceton nöthig machen. Am ausführlichsten untersucht sind die Destillationsprodukte des Holzes, der Steinkohlen, der Oele, der Harze und der essigsauren Salze.

Nach dem Vorhergegangenen zerfällt dieser Abschnitt von selbst in folgende Kapitel: 1) Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen; 2) von den wässerigen Destillaten und ihren Bestandtheilen; 3) von den gasförmigen Produkten der trocknen Destillation; 4) von der Kohle; 5) von der Verbrennung an der Luft.]

Capitel I.

Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen.

1) Im Allgemeinen.

[Bei jeder trocknen Destillation geht ein auf dem Wasser in der Vorlage schwimmendes Oel über, welches von anfänglicher Farblosigkeit und Dünflüssigkeit mit dem Wachsen der Temperatur alle Grade der Farbe und Consistenz bis zur schwarzen, pechartigen Masse durchläuft. Dabei lösen sich die späten Antheile in den ersten auf, so dass das Ganze ein braunes Oel darstellt. Dieses gemischte Brenzöl lässt, für sich destillirt, ebenfalls anfänglich ein farbloses Destillat übergehen, bis wieder dieselben Erscheinungen wie vorhin eintreten. Bei jeder Destillation erhält man neuen kohligen Rückstand. Mit Wasser destillirt giebt jedoch solches Brenzöl ohne weitere Zersetzung ein wenig gefärbtes Oel und ein nicht flüchtiges schwarzes Pech. Jenes nennt BERZELIUS im Allgemeinen Brandöl (*Pyrclein* und *Pyrostearin*) letzteres Brandharz (*Pyrcetin*); beide sind immer noch Gemenge verschiedener Verbindungen. — Das Brandöl ist im Allgemeinen dunnflüssig, wenig gefärbt, von unangenehmem (brenzlichem) Geruch und brennendem Geschmack, mit russender Flamme brennbar. An der Luft (so auch durch Salpetersäure, Eisenoxydsalze u. s. w.) geht es zum Theil unter Sauerstoffabsorption in ein schwarzes Harz über, zum Theil nicht; in Aether und Oelen ist es stets leicht löslich, mit Schwefelsäure verbindbar; Caoutchouc wird

von Brandöl aufgelöst. Weiterhin werden mehrere im Brandöle aufgefundene Stoffe vorkommen. Das Brandharz hat die Eigenschaft, sich mit der zugleich übergehenden Essigsäure zu verbinden und dadurch saure Reaction zu erhalten, welche natürlich dann nicht Statt findet, wenn keine Essigsäure vorhanden oder doch durch Ammoniak gesättigt ist. Das von Oel völlig befreite Brandharz ist Pech, d. h. schwarz, glänzend, fest, spröde, schwerer als Wasser, leicht in der Wärme erweichend und schmelzend. Durch langes Kochen mit Wasser verliert es die ganze Essigsäure, wird aber dabei selbst unter Bildung einer bräunlichen Lösung (welche Essigsäure und Brandharz enthält) allmählig verändert, so dass man zuletzt ein dunkelbraunes Pulver von dem Verhalten des Humins hat, welches sich gar nicht mehr in Alkohol löst. In Alkohol löst sich Brandharz bis auf ein dunkelbraunes, neutrales, unschmelzbares, aber bei trockner Destillation Brandharz und eine sehr leicht verglimmende, Silbersalze reducirende Kohle gebendes Pulver, welches sich in Aetzkali löst und wie Humin verhält. Die alkoholische saure Brandharzlösung giebt durch Kochen mit Kalk Harzkalk, aber ohne die saure Reaction zu verlieren. Aether zerlegt das Brandharz in verschiedene Harze. Kohlensäures Natron zerlegt das Brandharz ebenfalls in mehrere andere, deren Verbindungen mit Natron in Alkohol theils löslich, theils unlöslich sind, theils beim Erkalten gelatiniren. Alle diese Harze sind sauer und werden durch Kochen mit Wasser verändert. Durch abermalige Destillation für sich giebt das saure Brandharz wieder saures Wasser, ein neues gelbes Brandöl und ein nicht saures, weiches, nur zum Theil in Alkohol lösliches Brandharz.

Der Theer, welcher durch Destillation von Holz (besonders harzreichem Coniferenholz) und von Steinkohlen im Grossen gewonnen wird, ist nichts anders als eine Auflösung von Brandharzen in Brandölen. Der Holztheer enthält seiner Darstellungsweise nach ausserdem noch unzersetztes Colophon und Terpentinöl (Kienöl), so wie Essigsäure; er lässt sich mit Wasser zu einer gelben sauren Flüssigkeit (*Aqua picea*) anrühren, giebt durch Destillation mit Wasser Pechöl, d. h. ein Gemenge von Kienöl, Brandöl und etwas Brandharz und hinterlässt Pech, d. h. Brandharz mit etwas Colophon gemengt. Einen besonders dünnen und öltreichen Theer giebt die Birkenrinde. Der Steinkohlentheer ist nicht sauer, sondern alkalisch, da er Ammoniak enthält, auch er giebt bei Destillation mit Wasser ein gelbes Brandöl (Steinkohlentheeröl), welches in jeder Beziehung dem Steinöl sehr ähnlich, auch damit nach Hess gleich zusammengesetzt ist. Dasselbe hat ein spec. Gew. von 0,77 bis 0,9, kocht sehr leicht, löst Caoutchouc auf, giebt mit Schwefelsäure unter Abscheidung eines ätherartigriechenden Oels eine rothe Lösung und bildet damit eine zusammengesetzte Säure mit löslichem Barytsalze. Es enthält gewöhnlich Naphthalin aufgelöst. — Aus diesen beiden Theerarten hat man nun eine ziemliche Anzahl von Produkten dar-

gestellt, welche sich vielleicht nicht alle schon fertig gebildet trocken vorfinden, und welche zum Theil wie z. B. Paraffin und Eupion nicht bloß bei Destillation des Holzes, sondern in den meisten Fällen trockner Destillation gebildet werden. Besonders REICHENBACH und RUNCK haben sich mit diesen Produkten beschäftigt.]

2) Produkte aus dem Holztheer.

1) Paraffin (CHRISTISON'S Petrolin). Diese Substanz kommt sehr häufig in den theerartigen Produkten der trocknen Destillation vor und auch in manchen Sorten Steinöl (von Rangoon und Tegernsee). Es lässt sich isoliren theils durch Destillation und durch Auflösen des paraffinreichsten, dicken, mit Krystalschuppen erfüllten Destillats in vielem Alkohol, wobei das Anfangs mit aufgelöste Paraffin später wieder niederfällt, theils durch Behandlung mit Schwefelsäure bei 60—100°, welche das Paraffin nicht zerstört. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol wird es gereinigt. Es bildet farblose, glänzende, geruch- und geschmacklose, fettig anzufühlende Nadeln und Blättchen von einem spec. Gew. = 0,87, erweicht zwischen den Fingern, schmilzt bei 43,75°, erstarrt beim Erkalten nicht krystallinisch, sublimirt ohne Veränderung, ist schwer entzündlich, löst sich sehr leicht in Aether und Oelen, lässt sich mit Fett, Wachs und Colophon zusammen schmelzen. Säuren, Alkalien, Chlor, Kalium wirken nicht darauf. Nach JULES GAY-LUSSAC besteht das Paraffin aus 85,7 C, 14,3 H = CH₂, das spec. Gew. des Dampfes ist noch nicht bestimmt. — TROMMSDORFF hat eine fossile Substanz (aus Torf) analysirt, welche bis auf den viel höheren Schmelzpunkt fast ganz mit Paraffin übereinkam, aber aus 92,3 C, 7,7 H bestand — Eigenthümlich ist das von WÖLLNER unter den Destillationsprodukten des Weisbuchenholzes gefundene braune, wirklich verseifbare Fett.

2) Kreosot (Creosote). Diese Substanz wurde etwas später als die vorige ebenfalls von REICHENBACH entdeckt. Sie findet sich nicht bloss im Theer, sondern in geringer Menge auch im Holzessig. Zu ihrer Darstellung, welche am besten aus dem Theer geschieht, aber stets sehr umständlich ist, hat man eine Menge von Verfahrensarten angegeben, welche hier nicht alle aufgeführt werden können, um so weniger, da das Kreosot zwar officinell, aber doch nie vom Apotheker selbst darzustellen ist. REICHENBACH selbst destillirte von dem Theer etwas über die Hälfte ab, destillirte darauf das Destillat, oder wenn es mehrere Schichten bildete, nur die unterste Schicht, vorsichtig um, that die Antheile des Uebergehenden, welche auf Wasser schwammen, weg und bearbeitete nur die schwerern, welche aber noch kein Paraffin enthielten, weiter. Die erhaltene Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Kali von Säure befreit und dann mit derselben

Vorsicht umdestillirt wie vorhin; nun wurde durch verdünnte Phosphorsäure das Ammoniak weggenommen, das Oel mit Wasser gewaschen, über Phosphorsäure umdestillirt, das Destillat mit Kalilauge geschüttelt, wobei sich abermals Eupion abschied, die Lösung zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt, das ausgefällte Kreosot gewaschen, wieder in Kali gelöst und so fort, so lange es sich durch Kali braun färbte, zuletzt wurde es noch über etwas Kalihydrat rectificirt. Von den vorgeschlagenen Vereinfachungen dieser Methode führen wir nur folgende an: HÜBSCHMANN destillirt Theer für sich (wobei er die Gasentwicklung durch etwas Sand befördert), thut die ersteren Antheile des Destillats bei Seite, bis Tropfen erscheinen, welche schwerer, als Wasser sind, und destillirt dann weiter bis zu beginnendem Schäumen; das Destillat wird mit seinem doppelten Volumen Wasser, welches durch Schwefelsäurezusatz schwerer gemacht worden ist, als das Oel, einige Minuten gekocht, dann das aufschwimmende Oel wieder wie vorhin der Theer behandelt und so nochmals. Die letzte Reinigung geschieht mit Kali, wie bei REICHENBACH. [SIMON verfährt, mit Anwendung einer kupfernen Destillirblase, Anfangs eben so, sättigt aber gleich das erste kreosothaltige Destillat mit Kali, destillirt es mit Wasser nochmals, wobei wieder nur die schweren Antheile aufgesammelt werden. Das Destillat wird in Kalilauge gelöst, das ausgeschiedene Eupion abgenommen. Die Lösung mit Wasser verdünnt und unter Ersatz des Wassers destillirt, so lange noch Eupion übergeht, dann mit Schwefelsäure versetzt und weiter destillirt, wobei anfangs eupionhaltiges, dann reines Kreosot übergeht; das zurückbleibende Kreosotkali wird weiter durch Schwefelsäure zersetzt und weiter destillirt. Die gesammten Produkte werden erst mit dem übergegangenen Wasser und dann noch einmal für sich umdestillirt. — COZZI destillirt den Theer wie vorhin, sondert die schwere kreosotreiche Flüssigkeit ab, lässt sie mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit stehen, destillirt sie wieder, wobei er die Dämpfe durch Schwefelsäure streichen lässt und lässt das Produkt drei Tage an der Luft stehen, destillirt abermals und wiederholt diess noch dreimal. Das Eupion wird auf diese Art verharzt (was sich vielleicht durch Braunstein beschleunigen liesse) und abgeschieden. — CALDERINI sättigt den Theer vorläufig mit Kalk. — KOENE erhielt aus dem Theer des Torfs eine besonders reiche Ausbeute Kreosot (aus 1 Pfund über 2 Loth); er schied es erst durch Destillation von Essigsäure und Eupion, liess das Naphthalin auskrystallisiren (welches an Holzessig in der Hitze noch mehr Kreosot abgiebt) und behandelte das Produkt weiter wie REICHENBACH.] Wenn das Kreosot sich noch an der Luft färbt, so muss man es umdestilliren und zwar, nach HÜBSCHMANN, nach vorgängiger Digestion mit etwas Kali. — Das Kreosot bildet eine ölige, klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von beissendem Geschmack und Rauchgeruch, es ätzt die Oberhaut, bricht

das Licht stark (wird auch zu Füllung achromatischer hohler Linsen benutzt), ist schwerer als Wasser, kocht bei 203° , befleckt Papier vorübergehend, brennt schwer, zersetzt sich in glühenden Röhren in Naphthalin, Kohle und ein eigenes Fett. Es wird nicht an der Luft, aber durch leicht reducirbare Substanzen und Salzbilder verharzt, explodirt mit Salpetersäure, oxydirt Kalium und Natrium und löst die gebildeten Oxyde auf. Es ist mit Alkohol, Aether, Oelen in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, viele Pflanzensäuren, Borsäure, Kupferoxyd, viele Salze (namentlich essigsäure und Chlorcalcium), Alkaloide, Kampher, Harze u. s. w., löst aber durchaus nicht Zucker, Gummi, Stärke und Caoutchouc. Von Schwefelsäure wird es roth gefärbt, von verdünnten Säuren und Essigsäure gelöst; mit Kali giebt es eine krystallisirbare Verbindung, welche sich mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalze verbindet, eben so mit Natron, Kalk und Baryt geben nur schmierige, eintrocknende Massen. Kreosot coagulirt Eiweiss und Blutfarbstoff, worauf wahrscheinlich seine sehr conservirende Kraft beruht. Man kann Fleisch mit Kreosot förmlich räuchern. Nach LIEBIG besteht es aus $75,56\text{ C, } 7,78\text{ H, } 16,66\text{ O} = \text{C, H, O}^*)$.

3) Eupion wird bei jeder trocknen Destillation erhalten; vorhin ist dessen bereits mehrmals Erwähnung geschehen. Es scheidet sich aus den Brandölen zugleich mit dem Paraffin durch Behandlung mit Schwefelsäure aus, trennt es dann vom Paraffin durch Destillation mit Schwefelsäure und Salpeter (wobei zugleich andere Oele zerstört werden) und reinigt es durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge, bis es sich nicht mehr färbt, und auf Kalium selbst im Kochen nicht mehr wirkt. Zuletzt wird es über Chlorcalcium rectificirt. Nach REICHENBACH sollen die mittleren Destillationsprodukte des Rüböls das meiste Eupion enthalten. Hess ist der Ansicht, dass das Eupion bei Behandlung aller Brandöle (welche bekanntlich nach ihm, so wie das hieher gerechnete Steinöl, alle der Formel CH_2 oder C_6H_{12} entsprechen) mit Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäuren und schwefliger Säure entstehen. Er fand sowohl das nach REICHENBACH (aber aus Hanföl), als das von ihm selbst mit denselben Eigenschaften durch Behandlung von Steinöl mit Schwefelsäure dargestellte Eupion

*) Das Kreosot hat sich neuerdings sehr grosse Anwendung als Blutstillendes nicht allein, sondern auch als inneres Mittel zu verschaffen gewusst. Die officinelle Form ist die verdünnte wässrige Lösung (*Aqua creosoti*), deren Stärke nicht überall gleich ist. Reines Kreosot würde zu ätzend wirken. Jedenfalls würde das Kreosot als conservirendes und lösendes Mittel bedeutendere Anwendung finden, wenn es nicht der schwierigen Darstellung wegen zu theuer wäre. Anm. des Uebers.

aus 83,57 C und 16,41 H zusammengesetzt = $C_5 H_{12}$ *). — Das Eupion ist farblos, wasserhell, geschmacklos, von angenehmem Blumengeruch, ausserordentlich leichtflüssig, von einem spec. Gew. = 0,655; kocht bei 47° (worin sich jedoch bedeutende Abweichungen finden) brennt mit heller Flamme, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen. Es löst Schwefel und Phosphor wenig, Salze, Alkaloide, Harze gar nicht, verändert Kalium nicht. Mit Brom und Chlor verbindet es sich ohne Zersetzung; in Alkalien löst es sich nur in Gesellschaft von Kreosot; Naphthalin, Kampher, Wallrath, Wachs, Paraffin, Copaivabalsam, Piperin und Caffein lösen sich darin auf; Caoutchouc wird nur aufgequellt. An der Luft soll es sich verharzen. Concentrirte Säuren u. s. w. wirken nicht ein.

4) Picamar erhält man (nach REICHENBACH), wenn bei Destillation von Laubholztheer (welcher am reichsten daran ist) nur die letzte Hälfte des Destillats von 0,9—1,15 spec. Gew. aufgesammelt, in 8 Th. Kalilauge von 1,16 gelöst, einige Tage stehen gelassen und dann die angeschossene Kaliverbindung durch Umkrystallisiren aus Kalilauge gereinigt und durch Destillation mit Salzsäure zersetzt wird. — Es riecht schwach, schmeckt bitter, ist farblos, ölig, schwerer als Kreosot, kocht bei 270°, löst sich sehr wenig in Wasser, aber sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether, Oelen, Schwefelsäure, Essigsäure, Alkalien. Verdünnte Säuren lösen es nicht auf; Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Borsäure, Harze, Kampher, Alkaloide, Kreosot werden vom Picamar aufgelöst; Caoutchouc nicht, Fette wenig; Blutwasser wird pulverig gefällt. Das Picamar oxydirt Kalium, fällt Goldchlorid blau und reducirt salpetersaures Silber. Es verbindet sich mit den Alkalien und Erden zu krystallisirbaren, durch Wasser und Kohlensäure zersetzbaren Verbindungen. Das Picamar ist das bittere Princip aller Theerarten. Die Krystallisirbarkeit seiner Kaliverbindung, so wie seine geringere Löslichkeit in verdünnter Essigsäure lassen es leicht von Kreosot scheiden.

5) Kapnomor. Auch diesen Körper fand REICHENBACH in dem Theile des Theerdestillats, welcher in Wasser untersinkt. Das Oel wird mit Kalilauge von 1,2 behandelt, die vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit kurze Zeit gekocht, abgekühlt, durch Schwefelsäure gefällt, das Gefällte mit Aetzkali destillirt, das blassgelbe Destillat wieder in Kalilauge gelöst und so noch dreimal verfahren wie vorhin, nur mit immer schwächerer Kalilauge. Da die Auflöslichkeit des Kapnomors in Kali nur von den begleitenden Stoffen vermittelt wird, so kommt man zuletzt auf einen Punkt, wo Alles gelöst wird; der letzte ungelöst gebliebene Antheil ist dann die kapnomorreichste Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Schütteln mit Kalilauge von 1,2 noch von an-

*) Ein unreines Eupion fand LAURENT nahe = CH_2 .

hängendem Kreosot, destillirt und prüft, ob sich bei Erhitzung mit Schwefelsäure Eupion abscheidet. Die schwefelsaure Kapnomorlösung wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak gesättigt, filtrirt und destillirt. Es geht erst Ammoniak und Wasser, zuletzt ein Oel über, welches wieder in Schwefelsäure gelöst und wie vorhin behandelt, zuletzt noch mit Kalilauge gewaschen und noch einigemal so rectificirt wird, dass man den Kochpunkt nicht über 185° und das spec Gew. des Destillats nicht über 0,98 steigen lässt. Das reine Kapnomor muss angenehm gewürzhaft riechen und sich mit Salzsäure nicht blau färben. Es schmeckt erst nach einiger Zeit stechend, ist leichter als Wasser, farblos, wasserhell, stark lichtbrechend, aber schwer entzündlich. In Wasser löst es sich wenig und löst umgekehrt etwas Wasser auf, in Alkohol, Aether und Oelen löst es sich gut; es wirkt ziemlich auf dieselben Stoffe lösend, wie Kreosot, aber auch auf Caoutchouc und Indigblau. Von Chlor, Brom und Jod wird es zersetzt, von Kalium und Natrium kaum, von Alkalien, Erden, reducirbaren Metalloxyden gar nicht afficirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine sich in der Hitze, aber nicht durch Basen oder Wasser zersetzbare purpurrothe Verbindung; es verbindet sich mit sauren schwefelsauren Salzen, daher man wohl eine Kapnomorschwefelsäure annehmen kann. Salpetersäure giebt mit Kapnomor Oxalsäure, Pikrinsalpetersäure u. s. w.

6) *Cedriret*. Wenn man nach REICHENBACH rectificirtes Theeröl von Buchenholz mit kohlen-saurem Kali von Essigsäure befreit, dann in conc. Kalilauge auflöst (wobei sich Eupion und Kapnomor abscheiden), die Lösung mit Kali sättigt, das ausgeschiedene Oel entfernt, die Flüssigkeit aber destillirt und das ölige Destillat von da an aufgesammelt, wo es schwefelsaures Eisenoxyd roth zu fällen beginnt. Aus dem gesammelten Destillate scheiden schwefelsaures Eisenoxyd, chlorsaures Kali und Weinsäure rothe Krystallnadeln ab, welche sehr verbrennlich, nicht schmelzbar, aber in der Hitze leicht zersetzbar, in reiner Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löslich, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Oelen und Paraffin unlöslich sind. Von Salpetersäure wird das Cedriret zerstört, von Kreosot mit Purpurfarbe gelöst; die Lösung wird durchs Sonnenlicht zersetzt, von Alkohol krystallinisch gefällt.

7) *Pittakall*. Diese schon von BARTHE und LAURENT wie es scheint im Steinkohlentheer beobachtete Substanz ist in dem schwerern Theile des Brandödestillats dadurch erkennbar, dass dasselbe, von Säure befreit und in Alkohol gelöst, von Barytwasser schön blau gefärbt wird. Rein ist es dem Indig ähnlich, nimmt auf dem Striche Metallglanz an, schmeckt nicht, riecht nicht, ist nicht flüchtig, enthält Stickstoff. In Wasser lässt es sich nur aufschlänmen, nicht lösen; mit Alkalien kann man es ohne Veränderung

kochen, Säuren lösen es mit röthlichem Stich, aber nur aus Essigsäure kann es durch Alkali wieder rein blau gefällt werden; mit Alaunerde und Zinkoxyd giebt das Pittekall sehr dauerhafte und ächte Lackfarben.

[8] Chrysen. Wenn man nach LAURENT vom Holztheer $\frac{4}{5}$ abdestillirt, das letzte $\frac{1}{5}$ für sich weiter erhitzt und das Destillat dann sammelt, wenn sich krystallinische Schuppen zeigen, so hat man, eben in diesen Schuppen eine neue Substanz, Pyren. Es ist jedoch besser, fortzudestilliren, bis nur Kohle zurück ist, wobei noch ein dickes Brandöl, ein rother Stoff und ein zweites Sublimat, Chrysen, übergehen. Die Gesamtmasse wird mit Aether behandelt, wobei das Chrysen zurückbleibt. Es ist ein rein gelbes, geruch- und geschmackloses, bei 230 – 235° schmelzendes, krystallinisch erstarrendes Pulver, fast ohne Zersetzung sublimirbar, in Wasser und Alkohol gar nicht, in Aether und Terpentinöl wenig löslich. Es wird von Brom zersetzt, von Schwefelsäure roth und violett gefärbt, in der Wärme mit dunkelgrüner Farbe aufgelöst. Es besteht aus 94,83 C, 5,18 H = $C_3 H_2$ (wie das oben erwähnte Idrialin). Mit rauchender Salpetersäure giebt es unter energischer Einwirkung eine rothe, unlösliche, auf glühende Kohlen detonirende Verbindung von der Zusammensetzung: 59,3 C, 2,4 H, 11,6 N, 26,7 O = $C_{12} H_6 N_2 O_4$, was LAURENT $C_{12} H_6 O + N_2 O_3$ interpretirt und *Nitrite de chrysenase* nennt*.

9) Pyren erhält man durch Abkühlung der ätherischen Flüssigkeiten von Darstellung des Chrysens, Umdestilliren und Krystallisiren aus kochendem Alkohol; es soll eigentlich ein farbloses, krystallinisches, fettiges Pulver bilden, bei 170 – 180° schmelzen, unverändert destilliren. Es besteht aus 93,8 C, 6,2 H = $C_3 H_2$ (wie Paranaphthalin). Durch Kochen mit Salpetersäure giebt es eine rothgelbe, äusserst leicht schmelzbare, unlösliche, auf glühende Kohlen verpuffende Verbindung, welche 65,25 C, 3,49 H, 9,34 N, 22,76 O enthält, also der Chrysenverbindung analog für *Nitrite de pyrénase* = $C_{13} H_{10} O + N_2 O_3$ erklärt wird.]

3) Produkte aus dem Steinkohlentheer.

[Das Steinkohlenöl kommt, wie schon gesagt, nach der Untersuchung von BLANCHET und SELL und von HESS fast ganz mit dem natürlichen Steinöl überein, was in Bezug auf die Entstehungsart der Steinkohlen und des Steinöls vielleicht nicht unwichtig ist. Noch wichtiger in dieser Hinsicht ist aber die Beobachtung, dass in dem Steinkohlentheer das weiter unten zu beschreibende Naphthalin so reichlich gefunden wird, welches

*) Das Idrialin giebt eine ähnliche Verbindung = $C_{15} H_8 O + N_2 O_3$.
Anm. des Uebers.

sich im Holztheer nicht, wohl aber nicht selten unter den Produkten sehr starker Erhitzung von Holztheer und Holztheeröl findet, also ein Produkt der Erhitzung von Produkten trockner Destillation zu sein scheint. Dass sich im Steinkohlentheer Ammoniak und Cyanverbindung finden, ist vom Stickstoffgehalt der Steinkohle abhängig. Im übrigen erhält man durch Destillation des Steinkohlentheers im Wesentlichen nach REICHENBACH dieselben, nach RUNGE jedoch nur ähnliche Produkte, wie beim Holztheer. Es wird nöthig sein kurz zu erwähnen worauf RUNGE die Annahme einer Verschiedenheit gründet.

1) Kyanol. Man digerirt 12 Th. Steinkohlenöl mit 2 Th. Kalk und 50 Th. Wasser 8 Stunden lang, trennt dann die wässerige Lösung von dem eigentlichen Steinkohlenöle und destillirt sie zur Hälfte über, das Destillat wird mit Salzsäure in Ueberschuss destillirt, wobei Karbolsäure und Pyrrol übergehen, Kyanol und Leukol aber in Verbindung mit der Säure zurückbleiben. Man destillirt den Rückstand mit Natron, sättigt das Destillat mit Essigsäure und destillirt wieder, bis das Destillat Tannenholz nicht mehr gelb färbt. Das Destillat wird wieder über Oxalsäure destillirt um oxalsaures Leukol und Kyanol zu erhalten. Durch Alkohol zieht man aus dem trocknen Rückstande erst den Farbstoff aus und löst ihn dann in vielem Alkohol auf, wobei oxalsaures Ammoniak zurückbleibt. Durch wiederholte Krystallisation lässt sich das in Blättern krystallisirende oxalsaure Kyanol von den Nadeln des oxalsauren Leukols trennen. Durch Destillation mit kaustischen Alkalien zersetzt man diese Salze und zieht aus dem Destillate durch Aether Kyanol und Leukol aus. — Das Kyanol ist farblos, neutral, von schwachem Geruch, stickstoffhaltig, sehr flüchtig, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es giebt mit den meisten Säuren krystallisirende neutrale Verbindungen. Von Alkalien wird es nicht verändert. Holzfaser färbt es gelb, auch seine Salze und Chlor zerstört die Färbung nicht, durch Destillation mit Chlorkalk giebt es eine Säure, welche mit Kalk eine veilchenblaue, durch Säuren roth werdende Verbindung giebt.

2) Leukol, eine durchdringend riechende, ölige, mit Säuren verbindbare Flüssigkeit.

3) Pyrrol ist neben Karbo'säure in dem mit Salzsäure erhaltenen Destillate (s. oben) vorhanden, aber kaum rein darzustellen. Es scheint im reinen Zustande gasförmig und von Rübengeruch zu sein. Tannenholz (nicht Papier und Leinen), mit Salzsäure befeuchtet und Pyrroldämpfen ausgesetzt, wird purpurroth; auch pyrrolhaltiges Steinkohlenöl, mit Salzsäure versetzt und auf Tannenholz gestrichen erzeugt eine rothe Färbung.

4) Karbolsäure wird bei der Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalkwasser von letzterem gebunden; man scheidet sie durch Salzsäure ab und destillirt sie mit Wasser um. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt,

mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Zuletzt geht reine Karbolsäure über. Dieselbe hat fast alle oben erwähnte Eigenschaften des Kreosots, kocht aber bei $197,5^{\circ}$, soll zuweilen in Krystallen erhalten werden. Sie giebt krystallinische Salze mit Basen, mit Kalium unter Wasserstoffentwicklung. Taucht man einen Tannenhholzspan in Karbolsäure und dann in Salzsäure, so wird er blau. REICHENBACH hält die Karbolsäure nur für Kreosot. — In dem Destillationsrückstände von der Bereitung der Karbolsäure fand RUNGE noch zwei mit Basen zu rothen und braunen Körpern verbindbare Stoffe, die er daher Rosol und Brunolsäure nennt.]

5) Naphthalin. Dieser Körper ist allerdings zuerst von GARDEN und dann von KIDD aus dem Steinkohlentheer dargestellt worden, der ihn sehr reichlich enthält, er bildet sich aber auch nicht selten in andern Fällen der trocknen Destillation, wenn sehr hohe Temperaturen angewendet werden, namentlich wenn man die schon erwähnten Produkte der trocknen Destillation bei höhern Temperaturen nochmals destillirt. Nach Beobachtungen von BROOKE und LAURENT bildet er sich in noch grösserer Menge, wenn man Steinkohlentheer mit Chlorkalk oder Chlorgas behandelt. Er wird am leichtesten aus den öligen Produkten der Gasbereitungsanstalten erhalten und scheidet sich bei Abkühlung der Destillate von mittleren Flüchtigkeit in Krystallen ab, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Sublimiren reinigt. — Es bildet farblose rhombische, zuweilen irisirende Krystalle, von nicht unangenehmem Geruch und brennend-aromatischem Geschmack, ist schwerer als Wasser, leicht schmelzbar, kocht bei 212° (spec. Gew. des Dampfes = 4,528), ist aber schon mit Wasserdämpfen flüchtig, schwer entzündlich, mit russender Flamme brennbar, neutral, in kochendem Wasser etwas, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich und daraus krystallisirbar. Von Salz-, Oxal- und Essigsäure wird es mit rother Farbe gelöst. Von Paraffin ist es durch den Geruch, durch sein krystallinisches Erstarren nach dem Schmelzen und durch sein sogleich zu erwähnendes Verhalten zu Schwefel- und Salpetersäure verschieden. — Das Naphthalin ist vielfach analysirt worden. FARADAY, LAURENT, MITSCHERLICH fanden 93,8 C, 6,2 H = C_8H_6 , oder $C_{10}H_8$; welche Formel am häufigsten adoptirt worden ist; dagegen haben LIEBIG, OPFERMANN, DUMAS und neuerdings WOSKRESENSKY stets im Mittel 94,4 C und 6,1 H erhalten; daraus berechnet LIEBIG C_8H_6 (wie Idrialin und Pyren). DUMAS dagegen unter Berücksichtigung des Kohlenstoffüberschusses, welchen das Naphthalin stets bei Analysen giebt, die vorige Formel $C_{10}H_8$ (oder $C_{20}H_{16}$), mit welcher allerdings vorläufig auch die Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Naphthalins am besten übereinstimmen. Diese aber sind folgende:

Nach BERZELIUS und andern vermag sich Chlor mit Naphthalin in zwei Verhältnissen zu verbinden. Nach LAURENT jedoch tritt hier ganz derselbe Fall ein, wie bei Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas, nach REGNAULT entstehen unter steter Wasserstoffentziehung und Salzsäurebildung immer chlorreichere Verbindungen, welche sich allemal mit der Salzsäure verbinden und von dieser von Alkalien, zuweilen auch durch blosse Erhitzung getrennt werden können. LAURENT hat dafür eine etwas übelklingende Terminologie gewählt.

Leitet man Chlorgas über Naphthalin, bis sich in der entstandenen öligen Flüssigkeit feste Körner abzusetzen anfangen, erwärmt dann einige Zeit auf 60° , giesst die ölige Flüssigkeit ab, mischt sie mit Aether, erkaltet die Lösung auf -10° , filtrirt, setzt Alkohol zu und lässt verdunsten, so erhält man ein gelbliches, schweres, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliches, in der Hitze Salzsäure entwickelndes Oel. Das ölige Chlornaphthalin von DUMAS (Naphthalinchlorür BERZELIUS), welches aus 61,4 C, 3,5 H, 35,1 Cl besteht = $C_{10} H_8 Cl_2$ oder nach LAURENT $C_{20} H_{14} Cl_2 + H_2 Cl_2$ (chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalas). Durch Behandlung mit mehr Chlor geht dieses Oel in einen festen, weissen aus kochendem Aether in rhombischen Tafeln krystallisierenden Körper über, welcher bei 160° schmilzt, nur zum Theil unverändert sublimirt, sich aber grösstentheils unter Salzsäureentwicklung zersetzt, sich in Aether und Alkohol wenig löst, von Kalium unter Explosion und Abscheidung von Kohle, von Aetzkali unter Bildung von Chlorkalium, von Salpetersäure unter Bildung einer eignen Säure *), von Chlor auf weiter zu erwähnende Art, von Brom und Jod gar nicht zersetzt wird und aus 44,8 C, 2,7 H, 52,5 Cl besteht = $C_{10} H_8 Cl_4$, festes Chlornaphthalin, Naphthalinchlorid, oder nach LAURENT = $C_{20} H_{12} Cl_4 + H_4 Cl_4$, chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalas. — Durch Destillation für sich giebt die ölige Verbindung allmählig die Hälfte ihrer Salzsäure ab und LAURENT nimmt dann ein basisch chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalas an; durch Destillation über Kali wird jedoch die ganze Salzsäure entzogen und ein farbloses, flüchtiges, brennbares Oel erhalten, welches aus 73,1 C, 4,0 H, 22,9 Cl besteht und von LAURENT als $C_{20} H_{14} Cl_2$ d. h. Chlornaphthalas (Naphthalidchlorür nach MITSCHERLICH), von BERZELIUS gar nicht als eine bestimmte Verbindung angesehen wird. — Durch längere Erhitzung der festen Verbindung erhält man unter Salzsäureentwicklung und Abscheidung von etwas Kohle ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, welches man

*) Nämlich der bereits in der ersten Abtheilung hinreichend beschriebenen Naphthalinsäure, welcher BERZELIUS jetzt den Namen Dekatetrylsäure giebt. Ann. des Uebers.

durch Umdestilliren und Krystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet geschmack- und geruchlose, farblose, lang zugespitzte, rhombische Prismen, schmilzt leicht, ist destillirbar, verbrennlich, wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen, besteht aus 61,7 C, 3,0 H, 35,3 Cl = $C_{20}H_{12}Cl_4$ (Chlornaphthales) oder nach BERZELIUS $C_{10}H_6Cl_2$ (Dekahexylchlorür, Naphthalidchlorid MITSCHERLICH). Destillirt man aber das feste Chlornaphthalin nicht für sich, sondern mit Aetzkali, so erhält man ein öliges, nach Behandlung mit alkoholischer Kalilauge krystallinisch erstarrendes, aus Aether in Blättchen krystallisirendes, sich von dem vorigen nach dem Zusammenschmelzen wieder durch Krystallisation trennendes Produkt, von ganz derselben Zusammensetzung wie der vorige Körper — Parachlornaphthales LAURENT'S. — Behandelt man das ölige Chlornaphthalin in der Wärme mit Chlorgas, übergießt die erhaltene ölige Masse mit Aether, lässt durch Abkühlung das Naphthalinchlorid krystallisiren, verdampft die Lösung, kocht den Rückstand mit alkoholischer Kalilösung, bis man eine feste krystallinische Masse hat und lässt diese aus alkoholhaltigem Aether krystallisiren, so erhält man weiche, kneibar, farb- und geruchlose, bei 75° schmelzende, in Aether leicht lösliche, destillirbare Prismen, welche aus 52,2 C, 2,4 H, 45,4 Cl bestehen = $C_{20}H_{10}Cl_6$ d. h. Chlornaphthalis nach LAURENT, Dekapentylchlorür von BERZELIUS. — Behandelt man Chlornaphthalis mit Chlorgas, so erhält man eine feste Masse und durch Behandlung derselben mit Aether ein weisses Pulver, welches aus kochendem Aether in kleinen, geruch-, farb- und geschmacklosen, bei 141° schmelzenden, mit Kalium sich heftig zersetzenden Prismen krystallisirt und aus 35,7 C, 1,9 H, 62,4 Cl besteht = $C_{10}H_6Cl_6$ (Dekahexylsuperchlorid BERZELIUS, Naphthalidhyperchlorid MITSCHERLICH) oder $C_{20}H_8Cl_8 + H_4Cl_4$ (chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalos). Durch Behandlung mit mehr Chlor oder mit Kali erhält man aus diesem Körper einen andern, ebenfalls krystallisirenden, bei 126° schmelzbaren, sublimirbaren, durch Kalium, aber nicht durch Säuren und Alkalien zersetzbaren Körper, welcher aus 45,6 C, 1,6 H, 52,8 Cl = $C_{20}H_8Cl_8$ besteht, also nach LAURENT Chlornaphthalos (Naphthalidhyperchlorür MITSCHERLICH) heisst. Ein bei 160° schmelzendes Parachlornaphthalos wird durch Behandlung von Parachlornaphthales mit Chlor erhalten. Brom giebt mit Chlornaphthalos eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Chlornaphthalos, nur dass 8 At Chlor durch Brom ersetzt sind.

Durch Behandlung von Naphthalin mit Brom erhält man unter sehr heftiger Reaction eine ölige Masse, welche ein Gemenge eines öligen Bromnaphthalins mit einem festen Bromnaphthalin ist, von welchen sich nur das letztere, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, gut isoliren lässt. Dasselbe schmilzt leicht, wird von Kalium zersetzt, giebt mit Chlor

in der Wärme Chlornaphthalos und entspricht in seiner Zusammensetzung dem Namen Bromnaphthalos (Dekahexylbromür, Naphthalidbromid) denn es besteht aus 42,2 C, 2,3 H, 55,5 Cl = $C_{20}H_{12}Br_4$. — Jod und Cyan zeigen keine ähnliche Wirkung auf Naphthalin.

Salpetersäure wirkt dergestalt auf Naphthalin, dass sie Sauerstoff, letzteres Wasserstoff abgiebt, dadurch Wasser und eine neue Verbindung gebildet wird. Gleichzeitig erscheinen jedoch in Folge tiefern Eingreifens salpetrige Säure und Stickstoffoxyd. Bei Behandlung mit kochender Salpetersäure schmilzt das Naphthalin, wird gelb und ölig. Beim Erkalten erstarrt die auf der Säure schwimmende Masse krystallinisch und man reinigt sie durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Das Produkt bildet gelbe, vierseitige, zugespitzte Prismen, welche bei 43° schmelzen, auch in mässiger Wärme unverändert sublimiren. Mit Chlor und Brom geben sie Chlor- und Bromnaphthalos; Schwefel lässt sich damit zusammenschmelzen, in der Hitze bildet sich eine grüne, in Aether lösliche Substanz. Schwefelsäure wirkt in der Hitze unter Bildung einer eigenthümlichen Säure zerstörend. Alkoholische Kalilösung giebt eine rothe, durch Schwefelsäure grün, blau und violett werdende Lösung. Der Körper besteht aus 69,9 C, 4,1 H, 8,5 N, 17,5 O = $C_{20}H_{14}N_2O_4$; BERZELIUS nennt ihn salpetrigsaures Ikodekatesseryloxyd = $C_{20}H_{14}O + N_2O_2$. LAURENT nennt ihn Nitronaphthalos (Nitronaphthalid MITSCHERLICH), und giebt an, dass es durch Zersetzung mit Kalk Naphthalin, Ammoniak, und ein Oel gebe, aus welchem Aether eine gelbe, bei 250° noch vor dem Schmelzen sublimirende, beim Erkalten faserig erstarrende, in starker Hitze detonirende, Substanz auszieht. Diese wird, wie Idrialin von Schwefelsäure schön violett gefärbt und verliert diese Eigenschaft nicht durch Salpetersäure und Chlor (wovon bei Idrialin das Gegentheil Statt findet). Die Substanz besteht aus 87,0 C, 4,8 H, 8,2 O und wird von LAURENT für $C_{20}H_{14}O$ d. h. Naphthalos (Ikodekatesseryloxyd) gehalten, was jedoch noch sehr zweifelhaft ist. — Kocht man Naphthalin mit Salpetersäure bis zum Verschwinden des obenauf schwimmenden öligen Körpers und lässt dann erkalten, so krystallisirt eine andere, in farblosen Nadeln krystallisirbare, bei 185° schmelzende, sublimirbare, detonirende Substanz, welche sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, besser in Aether, auch in Schwefelsäure löst, mit Alkalien und Kalk erhitzt Ammoniak entwickelt. Sie besteht aus 54,7 C, 2,9 H, 12,7 N, 29,6 O = $C_{20}H_{12}N_4O_8$ d. h. nach LAURENT Nitronaphthalos, nach BERZELIUS salpetrigsaures Dekahexyloxyd, nach MITSCHERLICH Binitronaphthalid. — Mit Schwefelsäure verbindet sich Naphthalin, wie bereits FARADAY wusste, welcher dabei zwei in den Eigenschaften des Barytsalzes verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Säuren erhielt. BERZELIUS hat neuerdings diesen Gegenstand untersucht und

Folgendes gefunden: Von wasserhaltiger Schwefelsäure wird Naphthalin unter theilweiser Veränderung, aber ohne Gasentwicklung mit rother Farbe aufgelöst. Die nach Abscheidung des überschüssigen Naphthalins durch Wasser aufgelöst bleibenden Säuren sind, mit Ausnahme einer einzigen, dieselben, welche man mit wasserfreier Schwefelsäure erhält. — Wasserfreie Schwefelsäure wird von Naphthalin heftig absorbirt und es bildet sich eine rothbraune Masse. Aus dieser löst kochendes Wasser die gebildeten Säuren, vier an der Zahl, auf und lässt überschüssiges Naphthalin in Verbindung mit zwei andern Zersetzungsprodukten ungelöst. — Aus den auf eine der beiden Arten erhaltenen sauren Flüssigkeiten fällt man nun den Schwefelsäureüberschuss mit Baryt; der Niederschlag ist röthlich, wenn man mit wasserfreier Schwefelsäure gearbeitet hatte, sonst farblos. Das Filtrat wird nun vollends mit frisch gefälltem kohlsaurem Baryt gesättigt, bis sich die Flüssigkeit mit Schuppen fällt. Man scheidet die Schuppen durch Pressen von der Mutterlauge (welche bei weitem Behandlung mit kohlsaurem Baryt noch eine neue Quantität liefert) und lässt das Salz aus kochendem Wasser krystallisiren. Nach völliger Abscheidung des schuppigen Salzes wird die Mutterlauge vollends mit kohlsaurem Baryt gesättigt, zum Salzhäutchen abgedampft und mit dem zwei bis dreifachen Vol. Alkohol geschüttelt, wodurch sich ein zweites Barytsalz abscheidet. — Das schuppige Salz ist FARADAY'S naphthalinschwefelsaurer Baryt. Durch Schwefelsäure in Ueberschuss zersetzt man es, filtrirt den Niederschlag ab, entfernt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch kohlsaures Bleioxyd, filtrirt wieder und verdunstet im *Vacuo*. Die so erhaltene Säure ist farblos, krystallinisch, von saurem und bitterm Geschmack, bei 100° schmelzbar; in der Hitze giebt sie erst Wasser, wird roth und zersetzt sich weiterhin unter Entwicklung schwefliger Säure. Es ist nicht möglich, sie ohne Zersetzung ganz zu entwässern, wie FARADAY glaubte. Die Säure ist brennbar, zerfliesslich, sehr leicht in Wasser löslich, doch färbt sich die Lösung beim Abdampfen gelb und giebt dann auch gelbe Salze, die durch einen besondern Farbstoff gefärbt sind. Auch in Alkohol und Oelen löst sich die Säure. Behandelt man sie mit Kalihydrat, und erhitzt das trockne Gemenge, so entwickelt dann Salzsäure schweflige Säure. Ihre Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol löslich, von bitterem Geschmack, sie geben in der Hitze Krystallwasser, etwas Naphthalin, schweflige Säure, Kohlensäure und ein schwefelsaures Salz oder ein Gemenge von Schwefelmetall und Kohle. Sie krystallisiren meist schuppig, nur die alkalischen in Nadeln. Nach den Analysen von FARADAY, LIEBIG und WÖHLER sind C und H in der Säure = 20:16. Aus dem Verhalten zu Kalihydrat und der Analogie folgt aber, dass damit nicht Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure verbunden sei, das wasserfreie Barytsalz ist also = $C_{20}H_{16} + S_2O_3 + BaO$ und die Säure heisst Naphthalinunterschwefelsäure.

REGNAULT nimmt in den wasserfreien Salzen nur $C_{20}H_{14} + S_2O_5$ an, womit jedoch seine eignen Analysen nicht ganz stimmen. — Das andere Barytsalz kannte FARADAY nicht; man zersetzt es wie das vorige und erhält dann eine Säure, die sich noch weniger ohne Zersetzung und Färbung entwässern lässt, nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol und in Wasser löslich ist. Auch sie (Naphthinunterschwefelsäure) giebt mit Kalihydrat kein schwefelsaures Kali. Ihre Salze sind den vorigen sehr ähnlich, aber schwerer krystallisirbar, das Barytsalz nur warzig, das Kalisalz schuppig. Das Barytsalz besteht nach BERZELIUS aus 64,94 unterschwefelsaurem Baryt, 29,61 C, 1,93 H, 3,52 O = $C_{11}H_9O + S_2O_5 + BaO$. — Der bei Bereitung dieser Salze zu Anfang gefällte schwefelsaure Baryt giebt zuweilen beim Kochen mit Wasser an dieses ein in kleinen, harten, sehr schwerlöslichen Krystallen anschliessendes Barytsalz, welches in der Hitze wie Zunder ohne Flamme verbrennt, FARADAY'S *glowing salt*, welches sich bei starker Erhitzung einer Lösung von 1 Theile Naphthalin in 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure in grösserer Menge bilden soll, aber noch weiterer Untersuchung bedarf. — Die rothe Färbung, welche der bei Bereitung der erwähnten Barytsalze gefällte schwefelsaure Baryt zuweilen zeigt, rührt theils von einem Harze, theils von dem Barytsalze einer neuen Säure her. Kocht man diesen schwefelsauren Baryt mit kohlensaurem Natron, filtrirt den kohlensauren Baryt ab, verdunstet die Lösung, scheidet den klebrigen Absatz ab, lässt aus der Flüssigkeit schwefel- und kohlensaures Natron krystallisiren, verdunstet wieder und verfährt eben so, löst die klebrigen Absätze in Wasser, fällt sie durch Salzsäure, trocknet die ausgeschiedene pechartige Masse bei 50° , löst sie wieder in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, fällt durch Bleizucker, kocht den Niederschlag mit Wasser aus, scheidet die farblose Lösung vom ungelösten Bleioxydresinat, zersetzt sie durch Schwefelwasserstoff u. s. w., so erhält man diese Glutinunterschwefelsäure. Sie ist glasartig, hart, löslich in Wasser, Alkohol, wenig in Aether, auch in Salzsäure, aus letzterer Lösung durch Wasser milchähnlich fällbar. Sie giebt bittere, unkrystallisirbare, in kochendem Wasser lösliche Salze. — Das bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure durch Wasser abgeschiedene Naphthalin hinterlässt beim Destilliren eine fettähnliche Masse, welche aus zwei Körpern besteht (von denn indess nur der erstere auch bei Anwendung wasserhaltiger Schwefelsäure sich bildet). Der eine wird durch Weingeist ausgezogen. Er krystallisirt warzig, riecht und schmeckt nicht, schmilzt bei 70° , giebt bei trockner Destillation schweflige Säure; er löst sich kaum in Wasser, besser in Alkohol, leicht in Aether, wird von Salpetersäure und Königswasser nicht oxydirt (d. h. keine Schwefelsäure wird gebildet), von Aetzkali nicht gelöst. Besteht aus 74,97 C, 4,88 H, 10,00 S, 10,15 O = $C_{20}H_{10}SO_2$. BERZELIUS nennt ihn Sulphonaphthalin. Die Naphthalinunterschwefelsäure lässt sich sehr gut als Sulphonaphthalinschwe-

felsäure betrachten. — Der andere Körper löst sich nur in kochendem absolutem Alkohol, bildet krystallinische, über 100° schmelzende, unter theilweiser Veränderung sublimirbare, in Wasser unlösliche Körner, welche sich zu Salpetersäure und Alkalien wie Sulphonaphthalin verhalten. Besteht aus: 77,15 C, 5,13 H, 8,52 S, 9,20 O = $C_{24}H_{20}SO_2$, BERZELIUS nennt den Körper Sulphonaphthalid.

6) Paranaphthalin. DUMAS fand, dass man bei Destillation des Steinkohlentheers gegen das Ende der Zeit, wo ein naphthalinhaltiges Oel überdestillirt, neben dem Naphthalin noch einen andern, durch Erkältung des öligen Destillats auf -10° in Körnern anschliessenden Körper erhält, welcher durch Behandlung mit Alkohol und wiederholte Sublimation gereinigt wird. Derselbe bildet blättrige, bei 180° schmelzende, über 300° kochende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Terpentinöl lösliche, mit Schwefelsäure eine schmutziggrüne Lösung gebende Krystalle, welche wie Naphthalin aus 93,8 C und 6,2 H bestehen. Da jedoch das spec. Gewicht des Dampfes = 6,74 ist, so ist die Formel = $C_{15}H_{12}$. Salpetersäure giebt damit nach LAURENT einen sublimirbaren, farb-, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Alkohol gar nicht, in Aether wenig, in Schwefelsäure leicht löslichen, durch Alkalien nicht veränderlichen Körper, welcher aus 81,0 C, 3,6 H, 15,4 O besteht, woraus LAURENT $C_{13}H_8O_2$, BERZELIUS aber C_7H_4O berechnet.

7) Produkte von der Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Chlor. Destillirt man Steinkohlentheer, bis die Masse zähe wird und behandelt das Destillat mehrere Tage lang mit Chlor, entfernt das sich anfangs ausscheidende Naphthalin und später das Chlornaphthalin und destillirt dann den flüssigen Theil, so entwickelt sich Chlor, Salzsäure und ein Oel. Behandelt man dieses nach LAURENT mit Schwefelsäure, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt (wobei von der Säure eine nicht weiter untersuchte Substanz mit Rosenfarbe aufgelöst wird), scheidet dann die Schwefelsäure ab, wäscht mit Wasser aus, sättigt mit Ammoniak, zieht die krystallinische Masse mit Wasser aus und lässt die Lösung krystallisiren, so erhält man ein Gemenge zweier Ammoniaksalze, aus welchem durch Salpetersäure die Säuren abgeschieden, umdestillirt und dann durch kohlensaures Natron, welches nur die eine auflöst, getrennt werden. Die aus dem Natronsalze durch Salpetersäure abgeschiedene Säure krystallisirt in farblosen Nadeln, riecht widrig und sehr hartnäckig, schmilzt bei 44°, kocht bei 250° und sublimirt. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wird von Chlor in der Wärme, auch von Salpetersäure zersetzt. Mit den Basen giebt sie krystallisirbare Salze, deren Lösungen selbst durch die schwächsten Säuren gallertartig gefällt werden. Sie besteht aus 35,9 C, 2,0 H, 50,0 Cl, 12,1 O = $C_{12}H_6Cl_4O_2 + H_2O$; das Wasseratom wird bei

Verbindung mit Baryt abgegeben. LAURENT nennt sie *acide chlorophénisique*, weil er sie von einem Radical Phen = $C_{12}H_{12}$, worüber mehr unter Benzin, ableitet. BERZELIUS nimmt darin ein Radical C_6H_3 (Hexatriyl) an. Salpetersäure verwandelt sie in einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, schmelzbaren und sublimirbaren Körper, welcher aus 37,2 C, 1,9 H, 6,6 O, 34,3 Cl besteht. LAURENT nennt ihn Chlorophenyl = $C_6H_3Cl_3 + Aq.$ — Die andere, mit Natron nicht verbindbare Säure verhält sich zu Salpetersäure eben so und verbindet sich sehr locker mit Ammoniak. LAURENT nennt sie *acide chlorophénésique*, sie soll = $C_{12}H_2Cl_2$ sein *).

4) Produkte von Destillation fetter Oele.

[1] Ueber die bei Destillation der fetten Oele, insbesondere des Hanföls, entstehenden Brandöle ist HESS im Allgemeinen zu dem Resultate gekommen, dass sie Gemenge verschieden flüchtiger und verschieden schwerer, durch blosse Destillation nicht wohl trennbarer Oele sind, welche sämmtlich aus C und H im Verhältniss von 1:2 bestehen, aber nur zum Theil sich gegen Luft, Salpetersäure, Schwefelsäure indifferent verhalten, zum Theil durch diese Körper theilweise verharzt werden, wobei sich nach HESS Eupion bildet. Das sogenannte Ziegelsteinöl (*ol. lateritium*) erhalten

*) Anhangsweise mag hier erwähnt werden, dass der Ozokerit nach MALAGUTI bei trockner Destillation ein sehr paraffinreiches Oel giebt und unter andern auch ein in Aether unlösliches, wachsartiges, erst bei 75° schmelzendes Fett von einem spec. Gew. = 0,904, dessen Zusammensetzung mit dem Paraffin und Ozokerit übereinkommt. Es sind also wahrscheinlich alle hier vorkommenden Produkte polymerisch (C:H = 1:2). — Alaunschiefer giebt bei trockner Destillation Paraffin, Kreosot, wahrscheinlich auch Eupion. LAURENT hat einige oberflächliche Untersuchungen darüber gemacht und dabei zwei neue Stoffe gefunden. Die Gesamtmasse aller bei 80—350° übergelassener Oele enthielt 86,5 C und 13,5 H und auch die einzelnen Fractionen nähern sich dieser Zusammensetzung sehr. Das bis 150° Uebergelassene giebt durch Behandlung mit Salpetersäure und Verdunsten des Rückstandes der sublimirbaren, farb- und geruchlose, bei 260° schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, mit Alkalien leicht lösliche Salze gebende Säure — Ampelinsäure. Schüttelt man das bei 200—280° Uebergelassene mit Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser und behandelt es dann mit Kalihydrat, so nimmt diese ein durch Schwefelsäure abscheidbares, dem Kreosot sehr ähnliches, wahrscheinlich auch solches enthaltendes Oel auf, welches LAURENT Ampelin nennt.

Ann. des Uebers.

durch Eintauchen glühender Ziegelsteine in Baumöl und Destilliren, ist ein solches dunkelbraunes, dickflüssiges Gemenge; eben so das Wachsoil (*ol. cerae*) durch Destillation von gelbem Wachs mit ungetöschtem Kalk. Letzteres enthält Margarinsäure und Paraffin aufgelöst, welche sich durch wasserfreien Alkohol abscheiden lassen. Alle diese Oele wären demnach polymere Modificationen des ölbildenden Gases. Indessen scheint aus Versuchen von FARADAY und neuerdings von COUERBE hervorzugehen, dass bei Destillation der Oele sowohl als des Harzes (vielleicht auch der Steinkohlen) noch andere zusammengesetzte Körper gebildet werden, welche unter gewöhnlichem Drucke und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, aber durch starke Compression, wie sie in den Fabriken tragbaren Leuchtgases Statt findet, flüssig werden. FARADAY fand eine solche, aus Oelgas erhaltene Flüssigkeit wenig gefärbt, beim Ausgießen mit Brausen verdampfend, aber ohne Gefahr in Flaschen mit Korkstöpsel aufzubewahren, von einem spec. Gew. = 0,82, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Oelen, neutral, mit Alkalien und Salzsäure nicht, aber mit Schwefelsäure verbindbar. Kühlt man sie auf -18° ab und destillirt sie dann bei Handwärme, so erhält man ein Gas, welches sich bei -18° wieder zu einer Flüssigkeit condensirt, die noch unter 0° kocht. Das Gas hat ein sp. c. Gew. = 1,926, wird von Wasser wenig, von Alkohol stark absorbirt, von Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung einer zusammengesetzten Säure. Es besteht aus 2 Vol. C und 4 Vol. H; und sein Atom ist doppelt so schwer als Elayl, BERZELIUS nennt es Ditetryl = $C_2 H_4$; in der Verbindung ist es aber $C_4 H_8$, denn mit Chlor vereinigt es sich unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen, ätherartigen Verbindung, welche schwerer als Wasser ist; durch Behandlung mit Chlor keinen Chlorkohlenstoff liefert und = $C_4 H_8 Cl_2$ ist. Zwischen Ditetryl und dem nicht condensirbaren ölbildenden Gase giebt es keine Zwischenstufe; dagegen giebt es höher hinauf eine Menge von Uebergängen und der Kochpunkt der Flüssigkeit steigt allmählig bis 120° . Nur eine bestimmte Verbindung vermochte FARADAY zu isoliren, indem er das bei 85° übergegangene Destillat (welches als Ganzes aus $C_3 H_4$ zu bestehen scheint) auf -18° abkühlte, die gebildeten Krystalle aber durch Auspressen in der Kälte vom Flüssigen trennte. Bei 55° wird dieser Körper flüssig, aber schon bei 0° erstarrt er wieder, sein Geruch erinnert an bittere Mandeln, er ist leichter als Wasser, ohne Rückstand bei 85° flüchtig, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether und Oelen löslich, brennbar, giebt in glühenden Röhren Kohle und ölbildendes Gas, mit Chlor verbindet er sich, auf Kalium und Alkalien wirkt er nicht, aber Salpetersäure färbt er roth. Mit Schwefelsäure giebt er eine bei $+1^{\circ}$ fest werdende, in Alkohol lösliche, auf Wasser schwimmende Verbindung. Er ist = $C_3 H_4$, nach übereinstimmenden Untersuchungen. BERZELIUS nennt ihn deshalb Triyl (*Bicarbonet of hydro-*

gen FARADAY, quadricarbure d'hydrogène THENARD, hexacarbure trihydrique COUVERBE). Alle diese flüchtigen Oele zeichnen sich aus durch ihr Vermögen Caoutchouc zu lösen und durch die intensive Leuchtkraft ihrer Flamme.

2) Es ist bereits S. 105 erwähnt worden, dass Hydrooleinsäure und Metaoleinsäure in der Hitze nach FREMY Kohlensäure, Wasser und zwei isomerische Oele geben, von denen das eine bei 55° , das andere bei 110° kocht. Sie werden durch Kali von fetten Säuren gereinigt und durch fractionirte Destillation getrennt. Beide sind farblos, ölig, von ekelhaftem, durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, brennbar, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit Schwefelsäure nicht, aber mit Chlor zu einem ätherartigen Körper verbindbar. Das Oleen kocht bei 55° und das spec. Gewicht des Dampfes ist $2,87 - 3,02$; das Elaen kocht bei 110° , löst sich schwer in Alkohol und das spec. Gew. des Gases ist $4,07 - 4,49$. Daher ist das Oleen = $C_3 H_6$, das Elaen wahrscheinlich = $C_9 H_{18}$ und in der That enthält die Chlorverbindung des letztern $55,6 C, 9,1 H, 35,3 Cl = C_9 H_{18} Cl_2$.

3) Benzin. Nach MITSCHERLICH ist der oben als Triyl erwähnte krystallinische Körper von der Zusammensetzung $C_3 H_3$ identisch mit dem Produkte, welches man erhält, wenn Benzoësäure mit einem Ueberschuss von gelöschtem Kalke *) destillirt, wobei die Benzoësäure nur in Kohlensäure und diesen neuen Körper zerfällt, welchen wir daher hier gleich abhandeln. Man nimmt die ölige Flüssigkeit vom Wasser in der Vorlage weg, schüttelt sie mit Kali und destillirt sie um. Sie ist dann klar, farblos, von angenehmem Geruch, einem spec. Gew. = $0,85$, kocht bei 86° , erstarrt bei 0° , schmilzt bei $+7^{\circ}$, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Auf Kalium wirkt sie nicht, auch nicht auf wasserhaltige Säuren. Dagegen giebt sie eigenthümliche Produkte mit Chlor, Brom, wasserfreier Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Die Zusammensetzung ist die oben angegebene ($92,6 C, 7,4 H$); das spec. Gew. des Gases ist $2,77$, daher die Formel $C_3 H_3$; aus dem Verhältniss zur Benzoësäure und den folgenden Verbindungen scheint jedoch hervorzugehen, dass das Atom des Benzins

*) Bei Destillation von neutralem benzoësaurem Kalk mit Krystallwasser geht bei 300° ein öliges Produkt über, welches durch Dastillation von etwas Benzin, durch Erkältung von Naphthalin befreit werden kann, mit Schwefelsäure sich verbindet, auch mit Chlor unter Salzsäureentwicklung und nach PELIGOT aus $87,1 C, 5,6 H, 7,3 O = C_{33} H_{10} O$ besteht. Dasselbe ist Benzon genannt worden; MITSCHERLICH nennt es Carbo-Benzid oder Kohlenoxyd-Benzid, indem er es als Verbindung von Kohlenoxyd mit seinem hypothetischen Benzid ansieht.

Anm. des Uebers.

viermal so gross = $C_{12}H_{12}$, also mit dem hypothetischen Phen LAURENT'S identisch ist.

Chlorgas wird im Sonnenlichte unter Wärmeentwicklung vom Benzin absorbiert. Es bildet sich eine krystallinische, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, bei 132° schmelzende, bei 288° unter theilweiser Zersetzung überdestillirende Verbindung — Chlorbenzin —, welche aus 25,2 C, 2,1 H, 72,7 Cl = $C_2H_2Cl_2$ besteht. Destillirt man diese Verbindung wiederholt, so zersetzt sie sich unter Salzsäureentwicklung, und es bildet sich (schneller noch bei Destillation mit Kalk) ein farbloses, schweres, bei 210° kochendes, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliches, durch Salzbilder, Säuren und Alkalien unveränderliches Oel, welches aus 39,9 C, 1,6 H, 58,5 Cl = $C_2H_2Cl_2$ besteht und von MITSCHERLICH Chlorbenzid genannt wird. LAURENT erhielt dieselbe Verbindung durch Auflösung von Chlorbenzin in kochender alkoholischer Kalilösung und Fällung mit Wasser. Er schreibt sie aber $C_{12}H_6Cl_6$ und nennt sie Chlorophenis (s. oben Chlorophenisinsäure). Brom verhält sich ganz analog, giebt ein festes Brombenzin und aus diesem erhält man ein flüssiges Brombenzid. Mit erwärmter rauchender Salpetersäure erhitzt sich Benzin heftig, es bildet sich eine Verbindung, welche sich in der Säure auflöst und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser als Oel oben abscheidet. Durch Umdestilliren gereinigt bildet er eine süsse, eigenthümlich riechende, ölige Flüssigkeit von einem spec. Gew. = 1,21; er kocht bei 213° , ist ohne Zersetzung flüchtig (spec. Gew. des Dampfes 4,35 — 4,4), krystallisirt bei $+3^\circ$ in Nadeln, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmen Säuren, wird von Salzbildern und Alkalien nicht zersetzt, von Schwefelsäure geschwärzt, explodirt mit Kalium in der Wärme; besteht aus 58,5 C, 4,1 H, 11,2 N, 26,2 O = $C_{12}H_{10}N_2O_4$. MITSCHERLICH nennt den Körper, der sich vielleicht als $C_{12}H_{10}O + N_2O_3$ (salpetrigsaures Benzid-oxyd) betrachten lässt, Nitrobenzid. Löst man ihn in Alkohol auf, setzt alkoholische Kalilösung zu, und erwärmt gelinde, so bildet sich eine rothe Lösung, welche Wasser, ein eigenthümliches Kalisalz und einen flüchtigen, rothen, in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Körper enthält. Letzterer wird aus Aether umkrystallisirt. Er ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 65° , kocht bei 193° , lässt sich unverändert destilliren. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird er in der Kälte unverändert gelöst und besteht aus 79,3 C, 5,3 H, 15,4 O = $C_{12}H_{10}N_2$; MITSCHERLICH nennt den Körper Stickstoffbenzid.

Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit Benzin eine dicke in wenig Wasser auflösliche Masse, aus welcher durch viel Wasser ein krystallinischer, durch Aether zu reinigender Körper gefällt wird. Derselbe krystallisirt aus Aether in farb- und geruchlosen, bei 100° schmelzenden, in höherer Tem-

peratur kochenden und sublimirenden Krystallen, welche sich mit Alkalien nicht verbinden, in concentrirten Säuren auflösen, auf schmelzendem chloresaurom und salpetersaurom Kali detoniren. Sie bestehen aus 66,4 C, 4,5 H, 14,6 S, 14,5 O = $C_{12}H_{10}SO_2$; MITSCHERLICH nennt sie Sulphobenzid. Die vom Sulphobenzid getrennte wässerige Lösung giebt bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt viel schwefelsauren Baryt. Filtrirt man diesen ab, versetzt die Lösung mit Kupfervitriol und scheidet den wieder gefällten schwefelsauren Baryt ab, so krystallisirt beim Verdunsten ein Kupferoxydsalz. Dieses liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine krystallisirbare Säure (Benzidschwefelsäure MITSCHERLICH), welche sich für sich in der Wärme zersetzt, an Basen gebunden aber eine Temperatur von 200° aushält. Sie ist nach der Analyse des Kupfersalzes = $C_{12}H_{10}S_2O_5$, d. h. Benzid-unterschwefelsäure oder Sulphobenzidschwefelsäure. Nach dem Anschiesen dieses Kupfersalzes wird bei weiterem Abdampfen noch ein zweites, pulvriges erhalten, welches aber nicht weiter untersucht ist *).]

5) Produkte von trockner Destillation des Fichtenharzes und Bernsteins.

1) Resinein. Lässt man Fichtenharz lange kochen, so geht erst Terpentinöl, dann Wasser, endlich ein dickliches, geruch- und geschmackloses, bei 250° kochendes, in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliches Fluidum über, welches wie Oel brennt, Bleioxyd im Kochen reducirt, von Salpetersäure verharzt wird. Dieses Resinein besteht nach FREMY aus 84,6 C, 10,7 H, 4,7 O = $C_{20}H_{30}O$; es ist also irgendwo geirrt, wenn FREMY annimmt, dass es aus Fichtenharz ($C_{20}H_{30}O_2$) nur durch Wasserverlust entstehe.

2) Resinon. Destillirt man Fichtenharz mit Kalk, so erhält man Wasser und ein Oel, welches bei Rectification etwas Brandharz und Resinein zurücklässt. Das Destillat enthält meist noch Terpentinöl und zwei verschiedene Oele. Das eine, Resinon, kocht nach FREMY bei 78°, riecht ätherartig, schmeckt brennend, brennt leicht, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, besteht aus 78,6 C, 11,6 H, 9,8 O = $C_{10}H_{18}O$.

3) Resineon nennt FREMY das weniger flüchtige der oben erwähnten Oele, welches dicker ist, nicht so brennend schmeckt, bei 148° kocht und aus 85,1 C, 11,2 H, 3,7 O = $C_{20}H_{46}O$ besteht.

*) Acrol oder Acrolein nennt BRANDES ein bei trockner Destillation fetter Oele allemal entstehendes sehr flüchtiges und scharf riechendes Oel, welches noch nicht näher untersucht ist. Durch Behandlung mit Ammoniak verliert es nach BERZELIUS die Schärfe. Aum. d. Uebers.

[4] Aus dem aus Harz bereiteten Leuchtgase setzt sich durch Condensation eine ölige Flüssigkeit ab, welche man durch Destillation in drei Theile scheiden kann; einen bei 130 — 160°, einen bei 280 — 350° und einen von da an bis zu Ende, wo nur Kohle bleibt, übergehenden. Die Gasfabriken benutzen diese Produkte und nennen sie *vive essence*, *huile fixe* und *matière solide*. Jener flüchtigere Theil enthält, wie es scheint, im Wesentlichen dieselben Oele, wie die durch Compression des Gases erhalten, nur sind im letztern Falle noch einige flüchtigere vorhanden. COUVERBE hat eine solche Compressionsflüssigkeit untersucht und darin ausser dem bereits oben beschriebenen Triyl noch folgende Kohlenwasserstoffe gefunden: $C_4 H_8$, *tétracarbure quadrihydrique*, bei 25° kochend, spec. Gew. des Dampfes 2,0; $C_5 H_8$, *pentacarbure quadrihydrique*, bei 50° kochend, spec. Gew. 0,71, des Dampfes 2,35; $C_6 H_8$, *hexacarbure quadrihydrique* (Retinyl?), bei 80 — 85° kochend, spec. Gew. 0,80; $C_7 H_8$, *heptacarbure quadrihydrique* (Retinaphin?), bei 100° kochend, spec. Gew. 0,82, des Dampfes 3,34; $C_8 H_8$, *octocarbure quadrihydrique*, gelblich, nach Phosphorwasserstoff riechend, mit Schwefelsäure roth werdend, bei 136 — 140° kochend, spec. Gew. 0,835, des Dampfes 3,765, dem Retinol isomerisch. — PELLETIER und WALTER haben dagegen die erwähnten Produkte der Harzgasfabriken untersucht. Die *vive essence* reagirt sauer und giebt bei fractionirter Destillation zwei Oele, Naphthalin und einen Pechrückstand. Die Oele lassen sich durch wiederholte Behandlung mit Kali und Schwefelsäure reinigen und man erhält aus dem flüssigern Harznaphthe (Retinaphte oder Retinaphin), aus dem minder flüchtigen Harzöl (Retinyl). Die *huile fixe* ist dick, trübe, wird durch Kalilauge von Essigsäure und Kreosot befreit und enthält dann noch Naphthalin, Harznaphtha, Harzöl, ein flüchtiges, etwa in der Mitte übergehendes, Brandöl (Retinol, Harztheer) und einen krystallinischen Stoff (Harzfett, Metanaphthaline). Dieses letztere bildet auch die Hauptmasse der *matière solide*. Diese letztere bildet eine blaugrüne, butterartige Masse und besteht aus Harzfett, Naphthalin und Harztheer; beim Umdestilliren kommt erst Naphthalin und Harztheer, dann Harzfett, zuletzt eine gelbe Substanz (Chrysen?). Die hier vorkommenden neuen Stoffe werden im Folgenden näher beschrieben.

5) Harznaphtha (*Retinaphthe*). Durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat und Schwefelsäure gereinigt, bildet sie ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm riechendes, brennend schmeckendes Oel von 0,86 spec. Gewicht, kocht bei 108°, destillirt unverändert über (spec. Gew. des Dampfes 3,23); mit Schwefelsäure verbindet sie sich gar nicht, mit Chlor und Brom schwierig in der Hitze, mit Salpetersäure scheint sie unter Entwicklung von salpetriger Säure und Blausäure eine eigenthümliche, körnig-krySTALLINISCHE, sublimirbare Säure zu geben. Schwefel und Jod löst sie auf.

Sie besteht aus 91,69 C, 8,57 H = $C_7 H_8$. Ihre Verbindungen mit Chlor und Brom sind schwere, gelbbraune, stechend riechende, durch Destillation mit Kalk zersetzbare Oele.

6) Harzöl (*Rétinyle*), wird wie die vorige Verbindung und dann noch durch fractionirte Destillation und mehrmalige Rectification über Kalium gereinigt. Klares, farbloses, dickliches, bei 150° kochendes Oel, von einem spec. Gew. = 0,87 (in Dampfform 4,24), sonst von ganz ähnlichem Verhalten wie Harznaphtha. Besteht aus 90,25 C, 10,05 H = $C_9 H_{12}$.

7) Harzthran (*Rétinole*), auf ähnliche Weise gereinigt, bildet ein farbloses, schwerflüssiges, geschmack- und geruchloses Oel, von 0,9 spec. Gew., welches bei ungefähr 235° kocht (spec. Gew. des Dampfes 7,11), Schwefel und Jod reichlich löst, Kalium nicht schwärzt, sich in der Hitze ebenfalls mit Chlor verbindet, von Salpetersäure in der Wärme zersetzt wird. Er löst Harze und Caoutchouc auf. Er besteht aus 92,5 C, 7,7 H = $C_8 H_8$.

8) Harzfett (*Metanaphthaline, Rétisterène*). Dieser Körper wird durch Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Er bildet weisse, perlmutterglänzende Blätter, ohne Geschmack und von schwachem Geruch, schmilzt bei 67°, kocht bei 325°, löst sich nicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen, nicht in Kalihydrat und Schwefelsäure, giebt mit Salpetersäure in der Hitze ein gelbes Harz, mit Chlor eine grüne Verbindung, wird von Kalium nicht verändert. PELLETIER und WALTER fanden darin 93,7 C, 6,4 H = $C_8 H_4$, nannten ihn daher Metanaphthalin. DUMAS hingegen fand 93,3 C, 7,0 H = $C_{16} H_{14}$.

9) Der Erwähnung bedarf endlich noch, wegen seiner bereits früher angegebenen officinellen Anwendung, das Brandöl des Bernsteins. Dieses Brandöl zeichnet sich durch seinen eigenthümlichen Geruch aus; mit Wasser umdestillirt giebt es ein farbloses, in Alkohol schwer lösliches Oel (*ol. succini rectificatum*); mit rauchender Salpetersäure bildet es unter Erhitzung das unter dem Namen *Moschus artificialis* bekannte Gemenge mehrerer aromatischer Harze. In dem Oel fand schon DRAPIEZ ausser einem unkrySTALLISIRBAREN Brandharze noch einen krystallinischen Stoff, welcher sich auch zu Ende der Bernsteindestillation als gelber Beschlag zeigt und durch Auskochen mit Wasser und Aether gereinigt werden kann. Dieser sogenannte Bernsteinkampher ist gelb, über 80° schmelzbar, bei 100° zu gelben Krystallschuppen sublimirbar, schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether sehr wenig, gut in Bernsteinöl und andern Oelen löslich; von Salpetersäure wird er verharzt, von Alkalien nicht angegriffen. — PELLETIER und WALTER glauben in den Destillationsprodukten des Bernsteins Idrialin gefunden zu haben.]

6) Destillationsprodukte des Caoutchouc.

Dass Caoutchouc durch trockne Destillation ein sehr flüchtiges Brandöl gebe, welches das beste Auflösungsmittel des Caoutchoucs selbst sei, ist schon ziemlich lange bekannt und man stellte auch in England dieses sogenannte Caoutchouc in fabrikmässig dar. Es wurde sehr bald ermittelt, dass dieses Brandöl, wie alle andern, ein Gemenge mehrer, sehr schwer trennbarer Oele sei; woraus sich die geringe Uebereinstimmung der Resultate erklärt. HIMLY fand die Hauptmasse dem Terpentingöl isomerisch; BOUCHARDAT konnte nur Produkte von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhalten; GREGORY's Erfahrung stimmt mit der letzten so ziemlich überein. Letzterer analysirte ein destillirtes Caoutchoucöl, welches bei 35° zu kochen anfing und ein spec. Gew. = 0,666 hatte, aber auch noch gemengt war. Durch Behandlung mit Schwefelsäure gab es ein schwerer siedendes Oel, welches aber vom Eupion sehr verschieden zu sein schien. — HIMLY fand das gesammte Brandöl braun, von unangenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,87, mit glänzender Flamme brennbar, in Alkohol und Aether löslich. Im Anfange der Caoutchoucdestillation zeigte sich mit dem Wasser auch ein Oel von entsetzlichem Geruche, welches sich in Säuren unter Abnahme des Geruchs auflöste; im Retortenhalse setzten sich Krystalle eines Ammoniaksalzes ab, dessen Säure noch nicht genau untersucht, aber der Brenzschleimsäure ähnlich ist. Das eigentliche Brandöl gab nun durch fractionirte Destillation Produkte von sehr verschiedener Flüchtigkeit und Schwere. Die flüchtigste, bei 33° zu kochen anfangende Parthie hatte ein spec. Gew. von 0,65, war farblos, unter starker Kälteentwicklung flüchtig, löste Schwefel, Phosphor, Caoutchouc auf, wirkte nicht auf Kalium und Natrium, verband sich mit Chlor und Salzsäure, wurde von Schwefelsäure in der Hitze unter Entwicklung schwefliger Säure und einer graubraunen, harzigen Substanz zersetzt; HIMLY nennt sie Faradayin, sie ist die Hauptmasse des käuflichen Caoutchoucs. Ueber 95° gehen eine Reihe von farblosen, verbrennlichen, in Alkohol löslichen und sich überhaupt im Wesentlichen wie Faradayin gegen Säure, Salzbilder u. s. w. verhaltende Oele über. Kalilauge zieht etwas Kreosot aus. Durch Behandlung mit Schwefelsäure scheint sich auch Eupion zu bilden. Alle bestehen nur aus C und H. Aus dem zwischen 140 und 280° Uebergehenden gelang es, eine bestimmte Verbindung zu isoliren durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und Kali, Rectification über Chlorcalcium, wobei nur das bei 166 — 174° Uebergehende weiter behandelt, das zuletzt erhaltene, bei 168 — 171° kochende Oel mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, die Verbindung, in Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und endlich mit Aetzkalk vorsichtig zersetzt wurde. Das Produkt, noch einigemal über Kalium rectificirt, nennt HIMLY Caoutchin. Es ist wasserhell, von angenehmem Geruch, aromatischem Geschmack, einem spec.

Gew. = 0,748; kocht bei $171^{\circ},5$ (spec. Gew. des Dampfes 4,461), erstarrt nicht bei -39° , ist neutral, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Oelen sehr leicht löslich. Es absorbirt Sauerstoff ohne sichtbare Veränderung, wirkt auch nicht auf reducibare Oxyde, verharzt sich aber doch bei sehr langem Stehen an der Luft. Es löst Caoutchouc nur wenig, besser Harze, Fette, Kampher u. s. w., von Salpetersäure wird es in der Hitze verharzt, mit wasserfreier Schwefelsäure giebt es unter Entwicklung schwefliger Säure eine nicht krystallisirbare, lösliche, aber nicht krystallisirbare Salze gebende Caoutchinschwefelsäure. Von Schwefelsäurehydrat wird es mit rothbrauner Farbe gelöst und dann freiwillig ein bei 203° kochendes, dem Steinöl ähnliches, so wie durch Wasser ein aromatisch riechendes Oel abgeschieden. Von Wasserstoffsäuren, organischen Säuren, Alkalien, Metalloxyden, Salzen wird es nicht afficirt. Einige Chlormetalle nur wirken ähnlich, wie Chlor. Es besteht aus 88,44 C und 11,56 H = $C_5 H_8$. Mit Chlor und Brom vereinigt sich unter Salzsäureentwicklung zu öligen, ätherisch riechenden, brennend schmeckenden Körpern, welche schwerer als Wasser sind, sich nicht ganz ohne Zersetzung destilliren lassen, durch Destillation mit Alkalien ein eigenthümliches Oel geben. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure werden von Caoutchin absorbirt und braune, rauchende Flüssigkeiten von starkem Geruch und ekelhaftem Geschmack gebildet. Sie sind leichter als Wasser, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich, durch Schwefelsäure, Chlor, Brom und trockne Alkalien und Erden zersetzbar. Die salzsaure Verbindung enthält 70,1 C, 9,6 H, 20,3 Cl = $C_{10} H_{18} Cl_2$ oder $C_{10} H_{16} + H_2 Cl_2$.

Zu zum Theil sehr abweichenden Resultaten gelangte BOUCHARDAT, als er Caoutchouc in einer metallnen Gerätschaft destillirte und die Produkte in erkälteten Vorlagen auffing. In der letzten und kältesten Vorlage fand sich eine äusserst flüchtige, bei -20° zum Theil krystallirende, mit Schwefelsäure unter Schwärzung Eupion liefernde Flüssigkeit, aus welcher bei $+10^{\circ}$ das beschriebene Ditetryl übergeht, zwischen 10 und 18° aber ein in der Kälte nadelförmig krystallisirender, bei -10° schmelzender, bei 14° kochender, sehr leichter Körper, welcher sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst, von Schwefelsäure geschwärzt wird und aus CH_2 besteht — Caoutchène. Die erste Vorlage enthielt ein Destillat, welches in der Kälte noch etwas Caoutchen absetzte, und aus mehreren Oelen besteht, deren mindest flüchtiges, Hevéène genannt, bei 315° kocht, ein spec. Gewicht = 0,92 hat, sich mit Chlor, Brom und Jod unter Entwicklung von Wasserstoffsäure verbindet, durch Behandlung mit Schwefelsäure eine bei 228° siedende, eupionähnliche Flüssigkeit liefert, übrigens von derselben Zusammensetzung gefunden wurde, wie Caoutchen.

Capitel II.

Wässrige Flüssigkeiten von der trocknen Destillation.

1) Im Allgemeinen.

[Das bei trocknen Destillationen übergehende wässrige Destillat ist im Allgemeinen eine Auflösung von Essigsäure, Brandöl, Brandharz und einem färbenden, übelriechenden, extractähnlichen Stoffe, Brandextract genannt. Dazu kommt bei stickstoffhaltigen Körpern Ammoniak und in einzelnen Fällen einige flüchtige, dem Alkohol und seinen Verbindungen ähnliche Substanzen. Dieses Destillat ist daher im Allgemeinen sauer, von räucherigem Geruch und Geschmack. Aldehyd oder Lampensäure enthält sie nicht. Brandöl und Brandharz werden darin durch die Essigsäure gelöst erhalten, daher durch Alkalien zum Theil ausgefällt, zum Theil gehen sie mit in das gebildete Salz ein. Durch Destillation erhält man zuerst die erwähnten flüchtigen Stoffe, dann eine wässrige, mit Brandöl verunreinigte Essigsäure. Zuletzt bleibt ein aus Brandharz (in Verbindung mit Essigsäure) und Extract bestehender Rückstand. Aether zieht das saure Brandharz aus; Alkohol scheidet dann das Extract in zwei Theile, einen in Alkohol löslichen, sauren, geruchlosen, weichen, braunen, in Wasser nicht vollständig löslichen, stickstoffhaltigen, durch Bleiessig und Zinnchlorür, aber wenig durch Galläpfelinfusion, gar nicht durch Blutlaugensalz fällbaren und einen in Alkohol unlöslichen, braunen, geschmacklosen, übrigens dem vorigen ähnlichen. Fällt man das saure Destillat unmittelbar mit essigsaurem Blei, so wird das saure Brandharz ausgefällt und die Extracte bleiben gelöst.

Ist die saure Flüssigkeit, welche die eben erwähnten Eigenschaften trägt, von Holz erhalten, so nennt man sie Holzsäure (*acidum pyrolignosum*). Diese Holzsäure wird im Grössen als Nebenprodukt der Holzverkohlung gewonnen und zu Darstellung von Essigsäure und essigsauren Salzen benutzt; dabei ist nun die Hauptschwierigkeit, die übrigen Stoffe mit genügender Vollständigkeit zu entfernen. Durch Destillation für sich entwickelt die Holzsäure zuerst eine leichte Flüssigkeit, den weiterhin zu beschreibenden Holzspiritus, dann lässt sich ein grosser Theil der Essigsäure zwar farblos, aber nicht frei von Brandöl erhalten und zuletzt kommt eine sehr concentrirte braun gefärbte Säure. Durch Destillation mit Braunstein, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Braunstein, Schwefelsäure und Kochsalz kann man das Brandöl fast vollständig verharzen und die so erhaltene fast reine Säure durch Behandlung mit Holzkohle vol'ends von brenzlichem Geschmack und Geruch befreien. Wird dabei aber nicht vorher der

Holzspiritus abdestillirt, so müssen sich mit dem erhaltenen Essig die Oxydationsprodukte desselben mengen. Ueblicher ist die von MOLLERAT und PRUECKNER cultivirte Methode, die gesammte rohe Holzsäure mit Kalk zu sättigen, die klare Lösung abzuziehen, durch schwefelsaures Natron zu zersetzen, das essigsäure Natron durch mehrmalige Krystallisation zu reinigen, durch Erhitzung bis zu anfangender Verkohlung (wobei man sich vor zu grossem Essigverlust hüten muss) das Brandöl zu zerstören und das Salz noch einmal umzukrystallisiren. Man kann auch gleich das Kalksalz rösten. Die so erhaltenen Salze sind dann leicht auf Essigsäure oder andern essigsäuren Salze zu benutzen. Der Holzessig bleibt indessen meist etwas schärfer, als der durch Gährung erzeugte. Die conservirenden Eigenschaften, namentlich für thierische Stoffe, welche die rohe Holzsäure ihren brenzlichen Beimengungen verdankt, sind bekannt.

2) Vom Holzspiritus (*spiritus pyrolignicus, esprit pyroxylique, pyroxylic spirit*).

Holzspiritus nennt man, wie schon gesagt, jenes Gemenge flüchtiger Substanzen, welches erhalten wird, wenn man rohen Holzessig für sich so lange destillirt, als das Uebergewende noch einen alkoholartigen Geruch hat. Derselbe ist gelb und enthält noch viele freie Essigsäure und essigsäures Ammoniak. Er wird daher schon in den Fabriken über gebranntem Kalk rectificirt. Ueber die wahre Constitution der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit ist man noch keinesweges ganz im Klaren und es wird sich aus dem Folgenden ergeben, dass die in derselben enthaltenen Stoffe nach der Behandlungsart der rohen Flüssigkeit variiren. Es wird daher nöthig sein, zuerst die von verschiedenen Chemikern darin aufgefundenen Stoffe kurz zu characterisiren.

1) Eigentlicher Holzgeist, von DUMAS und PELIGOT. Diese Flüssigkeit, welche meist als Hauptbestandtheil des Holzspiritus angesehen wird und am meisten untersucht worden ist, characterisirt sich sehr durch ihre Verwandtschaft zum Chlorcalcium; wenn man daher den über Kalk destillirten Holzspiritus mit Chlorcalcium behandelt, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium und Holzgeist ist, während die obere aus der weiterhin als Mesit, Methol und Pyroxanthin zu beschreibenden Stoffen besteht. Man erhält diesen Holzgeist durch wiederholte Destillation des Holzspiritus über Kalk, mit Schwefelsäure und wieder über Kalk. Nach PASCH durch Anrühren des Holzspiritus mit Kalkhydrat, Destillation, Wiederholen dieser Behandlung, Filtriren durch Kohle, Schütteln mit Oel, Entfernen des Ammoniaks durch etwas Alaunlösung und abermaliges Destilliren. Man bemerkt, dass die Destillate,

je weiter die Einwirkung des Kalks fortschreitet, um so weniger Mesit enthalten; der Kalk hält also nicht allein den gelben Farbstoff und das Oel zurück (welches letztere bei zu weit getriebener Destillation das Destillat milchig macht), sondern er scheint auch den Mesit zu zersetzen. Durch Sättigung mit Chlorcalcium und Destillation wird der Holzgeist entwässert; er kann auch mittels Chlorcalcium gleich aus dem über Kalk rectificirten Holzspiritus dargestellt werden; sättigt man nämlich letztern mit Chlorcalcium, und destillirt, so gehen bei 100° nur andere Produkte, mit wenig Holzgeist gemengt, über; der Rückstand, mit Wasser gemengt und destillirt, giebt dann den Holzgeist doch nicht immer ganz rein, wie KANK, DUMAS und PELIGOT fanden, sondern nach WEIDMANN oft noch mit vielem Oele verunreinigt, welches aber, seiner geringen Flüchtigkeit wegen, durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. GMELIN erhielt denselben Holzgeist aus Pariser Holzspiritus durch Destillation mit Chlorcalcium, wobei er zurückblieb; aus Wattwyler Holzspiritus wurde er nach vorgängiger Destillation mit Kalkmilch eben so erhalten, bildete aber den bei 60° übergehenden Antheil des Destillats, während die flüchtigeren Antheile die Zusammensetzung des als Xylit zu beschreibenden Körpers hatten. Dieser Holzgeist kocht bei 66,5° und hat ein spec. Gew. = 0,798. Er besteht aus $C_2 H_8 O_2$ und wird von allen Beobachtern übereinstimmend beschrieben.

2) Mesit. Dieser Körper wurde von REICHENBACH entdeckt (auch im Laubholztheer nachgewiesen) und fälschlich für identisch mit dem später zu beschreibenden Essiggeist oder Aceton *) gehalten. Wenn man rohen Holzspiritus halb abdestillirt, das Destillat mit Kalkhydrat schüttelt, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt (durch Bindung des gelben Farbstoffs und Verharzung des flüchtigen Oeles), dann mit Alaunlösung behandelt (wobei Ammoniak gesättigt und Farbstoff und Harz mit der Thonerde gefällt wird), destillirt, das Destillat durch Schütteln mit Oel von brenzlichem

*) GMELIN will indessen im Pariser Holzgeist auch etwas Essiggeist (mit welchem Namen zwar auch hier und da noch der Mesit bezeichnet wird, an diesem Orte aber offenbar Aceton gemeint ist) gefunden haben. Er erhielt nämlich durch Sättigung mit Chlorcalcium und Destillation eine Flüssigkeit, welche sich als ein Gemenge von Holzgeist und Aceton zu erhalten schien; sie kochte bei 63°, roch stark und angenehm ätherisch, schmeckte stechend gewürzhaft, brauste mit Salpetersäure stark auf, erhitzte sich und schied ein gelbes, dickes Oel ab, wurde mit Schwefelsäure braun, gab mit Kalium und Kalihydrat dunkelbraune Flüssigkeiten, mit ersterer unter Aufbrausen, bildete mit Chlorcalcium zwei Schichten. Diese Flüssigkeit würde nach BERZELIUS auch eine Mischung von Holzgeist und Mesit sein.

Geruche befreit, durch Köhle filtrirt, umdestillirt und mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich der Mesit oben ab — während man unten eine Lösung von Chlorcalcium im Holzgeist hat. Nach REICHENBACH kocht der Mesit bei 62° und hat ein spec. Gew. von 0,805; brennt mit heller Flamme und löst sich in 3 Theilen Wasser (während Holzgeist und auch Essiggeist sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen). Nach BERZELIUS dagegen hat der auf obige Art dargestellte Mesit ein spec. Gew. von 0,92, kocht bei 58° , besteht aus $C_6 H_{12} O_4$, und ist überhaupt jener Verbindung identisch, welche durch Destillation von Holzgeist mit Essig- und Schwefelsäure erhalten und für dem Essigäther analog gehalten wird. Nach BERZELIUS enthält der Holzspiritus ursprünglich nur (oder doch grösstentheils) Mesit, und der Holzgeist entsteht erst bei der Destillation mit Kalk. REICHENBACH's Mesit und die als Xylit, Lignon, LIEBIG'scher Holzgeist beschriebenen Flüssigkeiten sind nur Gemenge von Mesit mit Holzgeist, da bei ihrer Darstellung der erstere nicht vollständig zersetzt und abgeschieden wurde. Reinen Mesit erhielten weder GMELIN noch WEIDMANN, doch gewann ihn Letzterer durch Destillation von Xylit mit Schwefelsäure, wobei nur der vor Entwicklung schwefliger Säure übergehende Antheil gesammelt wurde; er trennte denselben von Xylit durch Chlorcalcium, welches sich im Mesit nicht auflöst, woraus auch deducirt wird, dass der Xylit keinen fertigen Mesit enthalten haben könne. W. fand in seinem über Chlorcalcium und Aetzkalk rectificirten Mesit 54,5 C, 9,8 H, 35,7 O = $C_6 H_{13} O_3$ und das spec. Gewicht des Dampfes = 2,873. Durch Schwefelsäure erhielt er aus demselben eine Säure mit löslichem Barytsalze, bei Destillation aber Essigsäure, schweflige Säure und Methol, durch Destillation mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure dieselben Produkte, keine Spur von oxalsaurem Holzäther.

3) Xylit (WEIDMANN, Lignon GMELIN, Liebig'scher Holzgeist). LIEBIG erhielt aus einem, nach der Ansicht von BERZELIUS offenbar noch mesithaltigen Holzgeist eine Flüssigkeit, welche er damals für den wahren Holzgeist hielt. Sie war farblos, dünn, kochte bei 60° , hatte ein spec. Gew. = 0,864, löste Chlorcalcium auf und schied dabei etwas Oel ab, und bestand aus 54,7 C, 10,8 H, 34,5 O = $C_6 H_{10} O_2$. Eine fast ganz gleiche Flüssigkeit erhielt KANE bei Behandlung von Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäure. Diese, nach BERZELIUS aus Holzgeist und Mesit gemengte Flüssigkeit wurde auch von GMELIN und WEIDMANN beobachtet. GMELIN erhielt sie als ersten bei $61,25^{\circ}$ kochenden Antheil des über Chlorcalcium rectificirten Wattwyler Holzgeistes. Nach der Reinigung hatte sie ein spec. Gew. = 0,84, kochte bei $58,75^{\circ}$, roch stark ätherisch, schmeckte stechend gewürzhaft, verhielt sich zu Salpetersäure wie die oben bemerkte acetonhaltige (?) Flüssigkeit, zu Schwefelsäure wie Holzgeist, löste Chlorcalcium nicht auf, liess sich aber mit einer Lösung von Chlorcalcium in Holzgeist mischen.

Die Mischung trennte sich in der Ruhe in zwei Schichten. WEIDMANN schied seinen Xylit ebenfalls durch Chlorcalcium, von dem er sich bei 100° abdestilliren lässt, vom Holzgeiste. Er fand darin 53,4 C, 10,4 H, 36,2 O = $C_6 H_{14} O_3$. Spec. Gew. des Dampfes 2,264. Mit 4 Th. Schwefels. behandelt, gab er Mesit (und zum Theil dessen weitere, oben erwähnte Zersetzungsprodukte), mit 10 Th. Schwefelsäure ganz dieselbe Säure, wie Holzgeist, nur dass die Flüssigkeit rothbraun gefärbt war und bei Sättigung mit kohlen-saurem Baryt der schwefelsaure Baryt gefärbt niederfiel. Mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt giebt der Xylit Mesit, etwas Essigsäure, Methol, Holzätherschwefelsäure und kleesauren Holzäther — Resultate, welche die Ansicht von BERZELIUS über die Natur dieser Flüssigkeit zu bestä-tigen geeignet sind.

4) Methol. Der Holzspiritus enthält ein flüchtiges Oel, welches sich bei Behandlung mit Chlorcalcium abscheidet und bei Destillation des mit Chlorcalcium verbundenen Antheils zuletzt übergeht. Es enthält dann noch etwas Mesit und Holzgeist, von denen es durch Behandlung mit Wasser und Destillation getrennt werden kann. Es kocht bei 175°, ist farblos, dünnflüssig, an der Luft, so wie bei Behandlung des Holzgeistes mit Kalk wird es verharzt und gelb; es kann daher auch nicht ganz ohne Ver-änderung destillirt werden. Ganz dasselbe Oel ist es, welches sich nach WEIDMANN bei Behandlung von Holzgeist, Xylit und Mesit mit Schwefelsäure abscheidet. Es besteht aus 83,4 C, 10,3 H, 6,3 O = $C_{20} H_{30} O$.

5) Pyroxanthin (Eblanin). Der Holzspiritus enthält einen gelben, durch Behandlung mit Kalkhydrat zu entfernenden und aus der Kalkverbin-dung, wie PASCH beobachtete, zum Theil sublimirbaren Farbstoff. Man er-hält denselben nach GREGORY durch Behandlung des bei Reinigung des Holz-spiritus mit Kalkhydrat erhaltenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol im Kochen. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt und zur Krystallisation gebracht. Durch öfteres Umkrystallisiren erhält man den Stoff rein von Harz. Er bildet dann lange, geruchlose, gelbe, an der Luft bei 134° sublimirende, bei 144° schmelzende, in Wasser nicht, aber in Alkohol, Aether, Essigsäure, wenig in Alkalien lösliche Nadeln; von Schwefel- und Salzsäure wird er mit Purpurfarbe gelöst, aber in dieser Lösung bald verändert; mit Salpetersäure giebt er eine saure, stickstoffhaltige, deto-nirende Verbindung, mit rauchender auch Oxalsäure; Chlor farbt ihn unter Salzsäureentwicklung in der Wärme braun. Er besteht aus 75,85 C, 5,55 H, 18,60 O = $C_{21} H_{18} O_4$.

Von allen diesen Stoffen hat sich nur der eigentliche Holzgeist einer ausführlichen Untersuchung zu erfreuen. Er wird im Folgenden näher be-schrieben werden. Der rohe Holzgeist, wie er von den Fabriken in ver-schiedenen Graden der Reinheit geliefert wird, kann, wo es der Preis zulässt,

fast ganz wie der Alkohol benutzt werden. Zu manchen technischen Zwecken ist er ihm vorzuziehen, z. B. zu Harzfirnissen. Er löst auch mehrere Stoffe besser auf, als Weingeist.]

3) H o l z g e i s t (Holzalkohol).

Der auf die oben erwähnte Art dargestellte und entwässerte Holzgeist ist farblos, dünnflüssig, von ätherartigem Geruch, brennendem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,798. Er kocht bei $66,5^{\circ}$ (60° nach KANE) und sein Gas hat 1,12 spec. Gew. Er brennt mit blauer, im unreinen Zustande röthlicher, Flamme; wird durch Platinmohr und im Glühlämpchen auf ganz analoge Weise, aber viel langsamer, oxydirt, wie der Weingeist, nur dass sich hier statt der Acetylverbindungen Formylverbindungen bilden. Im Kochen stösst er sehr, mit Wasser, Alkohol, Aether ist er gut mischbar. Als Lösungsmittel wirkt er im Allgemeinen wie Weingeist, nur löst er Salze besser, Harze schlechter, als jener. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallinische Verbindung, welche 53,56 p. C. Chlorcalcium enthält. Eine ähnliche Verbindung giebt er mit Baryterde, dieselbe enthält 29,6 p. C. Baryt. Alkalien löst er auf, wird aber mit der Zeit davon verharzt. Mit Säuren und Salzbildern giebt er ganz analoge Produkte, wie Weingeist. Man hat daher auch in jeder Hinsicht dieselben Theorien auf ihn angewendet. Er besteht nach übereinstimmenden Untersuchungen aus $37,7\text{ C.}, 12,5\text{ H.}, 49,8\text{ O.} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; also Methylenbihydrat $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ oder Methyloxydhydrat $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + \text{Aq.}$ je nachdem man Methylen $\text{C}_2\text{H}_4 =$ oder Methyl C_2H_5 als Radikal ansieht, ganz wie bei dem Weingeist. Auch die dort geäußerte Ansicht von BERZELIUS könnte hier Anwendung finden.

Neuerdings haben jedoch LÖWIG und seine Schüler, WEIDMANN und SCHWEITZER, zu zeigen gesucht, dass der Holzgeist nicht als ein Alkohol betrachtet werden könne. Mit Kalium erhitzt sich nämlich Holzgeist zwar stark, aber ohne Spur von Gasentwicklung, dabei wird die Flüssigkeit gelb und Wasser scheidet dann ein gelbes Oel ab, welches keinen constanten Siedepunkt hat, leichter als Wasser ist, durchdringend riecht und nach Pfeffermünzöl schmeckt. Durch Schwefelsäure wird aus dem Holzgeist eine neutrale Verbindung erhalten, welche aber, da sie unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure, Wasser, Essigsäure u. s. w. entsteht und bei Behandlung mit Kalihydrat keinen Holzgeist regenerirt, sondern Methol abscheidet, nicht der Aetherschwefelsäure, sondern etwa dem schwefelsauren Weinöl zu vergleichen ist. Auch die oxalsaure Verbindung regenerirt durch Alkalien keinen Holzgeist.

Wir werden indessen die bisher dargestellten Verbindungen und Zersetzungsprodukte nach der Ordnung und mit dem Namen aufführen, wie sie sich aus der recipirten Theorie ergeben, was uns den Vortheil gewährt, im

Allgemeinen uns auf den Weingeist zurückbeziehen zu können. Die analytischen Resultate verdanken wir fast sämmtlich DUMAS und PELIGOT.

Holzäther (Methylenhydrat, Methyloxyd, *monohydrate de méthylène*). Durch Erhitzung von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. Schwefelsäurehydrat soll sich nach WEIDMANN nur schweflige Säure, schwefel-, essigsaures Methylen und unzersetzter Holzgeist entwickeln. DUMAS und PELIGOT erhielten dabei jedoch im Anfange auch ein permanentes Gas, welches, durch Kali von schwefliger Säure und Kohlensäure gereinigt, farblos erscheint, ätherartig riecht, ein spec. Gew. = 1,617 hat, von Wasser, Wein- und Holzgeist, so wie von Schwefelsäure stark absorbirt wird. Es hat ganz dieselbe Zusammensetzung, wie der Weinalkohol, aber nur das halbe Atomgewicht, ist also $= C_2H_6O$ oder $C_2H_4 + Aq$, oder $C_2H_6 + O$.

Schwefelsaurer Holzäther (schwefelsaures Methylen, schwefelsaures Methyloxyd, *sulfate de méthylène*). Erhitzt man Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäure, so erhält man ein schweres Destillat, aus welchem Wasser Holzgeist, Schwefelsäure und schweflige Säure ausziehn; durch Behandlung mit Chlorcalcium, Rectification über Kalk und Verdunsten im *Vacuo* gereinigt bildet es eine farblose, ölige, schwere, bei 188° kochende, unverändert destillirbare, neutrale Flüssigkeit, welche durch Wasser in Holzgeist und Holzätherschwefelsäure zerfällt. Sie enthält 40,9 p. C. Schwefelsäure $= C_2H_6O + SO_3$.

Holzätherschwefelsäure (Methylenschwefelsäure, 2fach schwefelsaures Methyloxyd, *acide sulfométhylique*) wird erhalten, wenn man 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. conc. Schwefelsäure mischt, gelinde abdampft, mit kohlen. Baryt und Barythydrat sättigt, filtrirt, zur Krystallisation bringt und die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Methylenschwefelsäure kann im *Vacuo* in farblosen Prismen erhalten werden, zersetzt sich leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure, löst sich leicht im Wasser und Alkohol, giebt mit Basen lösliche, mit Krystallwasser krystallisirende Salze, welche in der Hitze schwefelsauren Holzäther entwickeln. Sie haben die Form $(C_2H_6O + SO_3) + (RO + SO_3)$. Durch Kalihydrat wird jedoch nach LÖWIC kein Holzgeist aus ihnen gebildet. Durch Absorption von Ammoniak bilden sich in der Säure zerfliessliche Krystalle, welche 1 At. Wasser weniger enthalten, als dass man sie wie ein Ammoniumoxydsalz betrachten könnte. Sie sind daher als Verbindung von schwefelsaurem Holzäther und wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak zu betrachten. DUMAS und PELIGOT nennen sie Sulfomethylan und betrachten sie als $(C_2H_6O + SO_3 + Aq) + (SO_3 + N_3H_4)$. — Der methylenschwefelsaure Baryt besteht aus: 37,8 Baryt, 39,8 Schwefelsäure, 6,8 C, 2,2 H, 3,5 O, 9,9 Aq.

Lässt man wasserfreie Schwefelsäuredämpfe von Holzgeist absorbiren und sättigt dann mit Baryt, so erhält man das in langen rhombischen Pris-

men krystallisirende Barytsalz einer Säure, die man Isomethionsäure nennen könnte. Wenn wasserfreie Schwefelsäure Methyloxydgas absorhirt, entsteht nach REGNAULT neutraler schwefelsaurer Holzäther.

Salpetersaurer Holzäther (salpetersaures Methylen, salpetersaures Methyloxyd, *nitrate de méthylène*). Der Holzgeist liefert bei Destillation mit 2 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Salpeter unter gehöriger Abkühlung der Vorlage ein Destillat, welches nach nochmaliger Rectification einen neutralen salpetersauren Holzäther darstellt. Derselbe ist farblos, von ätherartigem Geruch, schwerer als Wasser, kocht bei 66°, brennt mit Flamme, löst sich wenig in Wasser, soll mit alkoholischer Kalilösung Holzgeist regeneriren. Enthält 70,01 Salpetersäure, 29,99 Methyloxyd = $C_2 H_6 O + N_2 O_5$.

Holzätherkohlenensäure (Methylenkohlenensäure, *acide carbométhyllique*) ist nur in der Kaliverbindung auf analoge Weise erhalten worden, wie das ätherkohlenensaure Kali.

Chlorkohlenoxydholzäther (*chlorocarbonate de méthylène*) bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure, wenn Holzgeist Chlorkohlenoxyd absorhirt. Er wird durch Destillation über Bleioxyd gereinigt. Ist farblos, sehr flüchtig, schwerer als Wasser. Besteht aus 25,9 C, 3,4 H, 34,1 O, 36,6 Cl = $C_2 H_6 O + CO_2 + COCl_2$. Mit Ammoniak giebt er eine nadelförmig krystallirende, nicht weiter untersuchte Verbindung, Urethylan.

Oxalsaurer Holzäther (oxalsaures Methylen, oxalsaures Methyloxyd, *oxalate de méthylène*) wird erhalten durch Destillation von gleichen Theilen Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist. Er krystallisirt in farblosen, rhomboidalen Prismen, welche bei 51° schmelzen, bei 161° sieden. Soll durch Wasser und Basen in Holzgeist und Oxalsäure zerfallen, was WEIDMANN läugnet, der vielmehr dabei ein der Formel $C_{20} H_{42} O_7$, entsprechendes Oel erhielt. Besteht aus 41,24 C, 5,24 H, 53,52 O = $C_2 H_6 O + C_2 O_3$. Durch Behandlung mit trockenem Ammoniakgas giebt er einen dem Oxamethan ganz analogen Körper $C_2 H_6 O + C_2 O_3 + C_2 O_2 N_2 H_4$, Oxamethylan genannt.

Essigsaurer Holzäther (Synonyme wie oben; nach BERZELIUS dasselbe mit Mesit), wird erhalten durch Destillation von 1 Th. Holzgeist, 1 Th. conc. Essigsäure und 1 Th. Schwefelsäure, Rectification des Destillats über Chlorcalcium und über Kalk. Spec. Gew. 0,101; kocht bei 58°; spec. Gew. des Gases 2,563; löst sich in ziemlich 2 Th. Wasser, leichter in Alkohol und Aether; löst Harze, Oele, Pflanzensäuren und mehrere Salze, aber nicht Caoutchouc auf; erwärmt sich mit Chlorgas unter Bildung eines eigenthümlichen Körpers, erhitzt sich mit Schwefelsäure (s. oben Mesit), wird von Kalkhydrat schwierig unter Bildung von Holzgeist zersetzt, was WEIDMANN abermals leugnet. Besteht aus 49,2 C, 8,3 H, 42,5 O = $C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_3$. Auch bei Destillation von Schwefelsäure mit Holzgeist entsteht nach WEIDMANN auch essigsaurer Holzäther.

Ameisensaurer Holzäther, durch Destillation von schwefelsaurem Holzäther mit ameisensaurem Kali erhalten; farblos, sehr flüchtig; spec. Gewicht des Gases 2,084. Besteht aus $40,6\text{ C}, 6,8\text{ H}, 52,6\text{ O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$.

Holzätherweinsäure (Methylenweinsäure u. s. w.) wird nach GUERIN VARRY erhalten durch Auflösen von Weinsäure in kochendem wasserfreiem Holzgeist. Krystallisirt in Prismen, ist farb- und geruchlos, rein sauer. Verhält sich sonst wie die Aetherweinsäure. Besteht aus $36,9\text{ C}, 4,9\text{ H}, 58,2\text{ O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + \text{Aq}$.

Holzäthertraubensäure unterscheidet sich von der vorigen durch ein Wasseratom mehr.

Benzoësaurer Holzäther, durch DUMAS und PELIGOT dargestellt wie die entsprechende Aetherverbindung, ist schwerer als Wasser, kocht bei $198,5^\circ$, hat in Gasform ein spec. Gew. = 4,7, löst sich nicht in Wasser, besteht aus $71,4\text{ C}, 6,2\text{ H}, 22,4\text{ O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Schleimsauren Holzäther hat MALAGUTI dargestellt in kleinen Krystallen und ebenfalls in zwei Modificationen von verschiedenem spec. Gew., aber gleicher Zusammensetzung. Talgsaurer, margarinsaurer, oelsaurer, elaidinsaurer, korksaurer Holzäther sind durch LAURENT dargestellt worden und bestätigen in jeder Hinsicht die Analogie mit den Aetherverbindungen. Dasselbe gilt von dem durch RICHARDSON dargestellten cyanursaurer Holzäther, welcher aus $30,6\text{ C}, 5,1\text{ H}, 23,7\text{ N}, 40,6\text{ O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Aq}$ besteht. Dass auch eine der Xanthogensäure analoge Holzäther — Schwefelkohlenstoffsäure (Methyloxysulfocarbonat) existirt und auf gleiche Weise entsteht, fanden DUMAS und PELIGOT.

Chlormethyl (chlorwasserstoffsaures Methylen) wird erhalten durch Destillation von Holzgeist mit 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Schwefelsäure. Es ist ein permanentes, farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, einen spec. Gew. = 1,73; brennt mit grün gesäumter Flamme. Es ist $= \text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$. In glühenden Porcellanröhren soll es in Salzsäure und ein mit gelber Flamme brennbares, mit Chlor im directen Sonnenlichte sich verbindendes Gas (Methylen?) zerfallen.

Jodmethyl bildet sich durch Destillation von 8 Th. Jod mit 12 Th. Holzgeist und kleinen Mengen Phosphor, ist flüssig, von einem spec. Gew. = 2,237, farblos, kocht bei $40-50^\circ$. Spec. Gew. des Gases 4,88. Besteht aus $9,0\text{ C}, 2,2\text{ H}, 88,0\text{ I} = \text{C}_2\text{H}_6\text{I}_2$.

Fluormethyl entsteht durch Destillation von schwefelsaurem Holzäther mit Fluorkalium; ist gasförmig, mit blauer Flamme brennbar.

Cyanmethyl, analog dargestellt, ist flüssig. Durch Behandlung von Holzätherschwefelsaurem Kali mit Cyaneisenkalium erhielt GREGORY ähnliche Produkte wie beim ätherschwefelsaurem Kali.

Schwefelmethyl ist ölig, von Knoblauchgeruch, schwerer als Wasser. Auch ein Schwefelwasserstoff — Schwefelmethyl (Methylenmercaptan) hat GREGORY dargestellt, indem er Holzätherschwefelsaures Kali mit einem Sulfhydrat destillirte und verdünnte Kalilauge vorschlug. Das Destillat schwimmt auf der Lauge, riecht sehr unangenehm, kocht schon bei 21° , giebt mit Quecksilberoxyd ein farbloses, krystallisirbares, in Alkohol lösliches Salz, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag.

Chlor wirkt nach KANE sehr heftig auf Holzgeist. Bei sehr vorsichtigem Verfahren erhält man endlich ein schweres Oel, über welchem eine saure Flüssigkeit steht. Das Oel schmeckt sehr scharf, kocht schwer, ist unter theilweiser Zersetzung mit Wasser destillirbar, giebt mit Kali ameisen-saures Kali und ein dem Chlorformyl etwas ähnliches Oel. Besteht aus 21,94 C, 1,34 H, 10,82 O, 66,00 Cl = $C_6H_4O_2Cl_6$. Der Körper ist dem Chloral analog; unterscheidet sich aber davon durch ein plus von 1 At. Formyl (C_2H_2). KANE sieht daher das Chloral an als $C_2H_2Cl_6 + C_2H_2O$, minus H_2O , die vorliegende Verbindung als $C_3H_3Cl_6 + C_3H_3O_3$ (formylige Säure) minus H_2O . Nach BERZELIUS kann man sie als aus Chlorkohlenoxyd und der Chlorverbindung eines Radikals C_3H_3 (*Succinyl*) zusammengesetzt denken. — Auf die Holzätherarten wirkt Chlor nach MALAGUTI im Allgemeinen wie auf die Weinätherarten; LAURENT fand für essigsäuren Holzäther etwas abweichende Resultate. Er erhielt ein Produkt, welches er destillirte, vom Destillate die ersten Theile wegthat und nur die letztern wiederholt destillirte, bis der Siedepunkt constant 145° , das Produkt schwerer als Wasser und farblos war. Diese Flüssigkeit bestand aus 20,5 C, 1,7 H, 15,7 O, 62,1 Cl = $C_6H_6O_3Cl_6$. Durch Kalihydrat wird sie zersetzt, entwickelt einen reizenden Dampf, bildet Chlorcalcium und ameisen-saures Kali und scheidet ein Oel ab, welches aus 55,9 C, 2,9 H, 71,2 Cl besteht = $C_2H_2Cl_2$.

Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird der Holzgeist oxydirt; es entwickelt sich zuerst bei 40° viel Aldehyd und Formal, dann bei $60 - 65^{\circ}$ unzersetzter Holzgeist und Liebig'scher Holzgeist (Xylit, den jedoch KANE als eigenthümliche Verbindung betrachtet und Formosal nennt), zuletzt Ameisensäure. Das Formal KANE'S (Formomethylal DUMAS) ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 38° köchende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit. Das spec. Gew. des Dampfes ist 2,408. Es besteht aus 45,85 C, 9,28 H, 44,90 O = $C_8H_{20}O_6$, welche Formel schon sehr verschiedenartige Interpretationen gefunden hat.

Mit Chlorkalk destillirt soll Holzgeist nach DUMAS und PELIGOT unreines Chlorformyl liefern.

4) Vom Essiggeist (*Aceton*) und seinen Verbindungen.

[Es ist oben angegeben worden, dass nach GMELIN der Pariser Holzgeist etwas Aceton zu enthalten scheine, auch ist von der Verwechslung des Mesits mit Aceton die Rede gewesen. Aceton ist aber nur ein Produkt von Zerstörung der Essigsäure und wird nur dann in einer Destillationsflüssigkeit vorkommen, wenn der zerstörte Körper essigsäure Salze enthält. PELOUZE und LIEBIG haben neuerdings dargethan, dass Essigsäuredämpfe von glühenden Kohlen in einer Röhre in Kohlensäure, Wasser und Essiggeist, der sonach am reinsten erhalten wird, zerlegt werden. Gewöhnlich wird er jedoch dargestellt durch trockne Destillation essigsaurer Alkalien oder essigsaurer Baryts, wobei eigentlich nur Essiggeist und kohlensaures Salz gebildet werdet sollte, aber in der Regel Brandöle und unzersetzte Essigsäure sich beimengen. Man trennt den Essiggeist, der durch Kälte condensirt werden muss, durch Filtration von aufschwimmendem Oele, schüttelt ihn mit Baumöl, rectificirt ihn über Kalk und wiederholt diess. Zuletzt wird er durch Chlorcalcium entwässert. Das Aceton (Essiggeist, Essigalkohol, *aether s. spiritus pyroaceticus, acetone, mesitic alcohol*) ist gewissermassen der Repräsentant jener neutralen Substanzen, welche viele organische Säuren liefern, wenn sie mit Ueberschuss von Basen destillirt werden, und welche sich nur durch Kohlensäureverlust zu bilden scheinen. Von diesen Stoffen, deren Namen sich in „on“ endigen, haben wir die meisten gleich an den betreffenden Orten abgehandelt. Von allen ist nur das Aceton näher untersucht und es fragt sich ob die Analogie der Entstehung auch von einer Analogie der Eigenschaften begleitet ist; wenigstens ist diess nach den Untersuchungen, welche KANE angestellt hat, sehr zweifelhaft. KANE sieht im Aceton eine neue Alkoholart (Essigalkohol). LÖWIG hat indess gefunden, dass sich Kalium eben so, wie zu Holzgeist verhält. Die Lösung, mit Wasser und Kalk destillirt, giebt ein leichtes flüssiges Oel, welches durch Destillation in einen dünnen, sauerstoffreichen, und einen dickflüssigen, dem ölbildenden Gase isomerischen Theil zerfällt. Das Aceton könnte demnach kein Hydrat sein, wohl aber ein dem Aether analoges Oxyd.] Ueber das Aceton und seine Verbindungen ist bis jetzt Folgendes bekannt: Reiner Essiggeist ist farblos, von eigenthümlichem, dem Essigäther etwas ähnlichem Geruche, brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,7921. Er kocht bei 556°; der Dampf hat ein spec. Gew. = 2,006. Er ist mit klarer Flamme brennbar, an der Luft unveränderlich, mit Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist mischbar, durch Alkalien unveränderlich; er löst Chlorcalcium nicht auf und besteht aus 62,5 C, 10,5 H, 27,0 O = C₃H₄O. KANE betrachtet ihn in Folge seiner Untersuchungen

als $C_6 H_{12} O_2$, also als Bihydrat von $C_6 H_8$ (Mesitylen oder Oenol nach BERZELIUS) oder als Hydrat von $C_6 H_{10} O$ (Mesitylenhydrat, Oenyloxyd BERZELIUS). Die noch keineswegs in jeder Hinsicht mit hinreichender Genauigkeit untersuchten Zersetzungsprodukte und Verbindungen sind Folgende:

Oenol (Mesitylen); destillirt man 2 Vol. Essiggeist mit 1 Vol. Vitriolöl vorsichtig, so erhält man eine wässrige, an schwefliger Säure reiche Flüssigkeit und auf dieser ein Oel, welches gewaschen und mit Chlorcalcium rectificirt wird. Es ist leicht, farblos, von mildem Knoblauchgeruch, kocht bei $135,6^\circ$; giebt mit Salpetersäure eine aldehydartige Flüssigkeit, mit Salzbildern Verbindungen eines abgeleiteten Radikals und besteht aus $90,1 C$, $10,4 H = C_6 H_8$ oder $C_3 H_4$.

Oenyloxyd (Mesityloxyd, Essiggeistäther) bildet sich allemal bei Behandlung von Essiggeist mit Schwefelsäure, wird aber sehr leicht wieder zerstört, daher man es auf diese Art nur durch Oenol und Essigäther verunreinigt erhält. Versetzt man aber die wässrige Lösung des unten zu erwähnenden Chlorönyls mit Kalihydrat im Ueberschuss, destillirt und rectificirt das erhaltene Oel über Chlorcalcium, so erhält man eine farblose, brennbare, bei 120° kochende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche aus $73,6 C$, $10,6 H$, $15,8 O = C_6 H_{10} O$ besteht.

Chlorönyl (Mesitylchlorid, Oenylchlorid) bildet sich, wenn man Salzsäuregas von Essiggeist absorbiren lässt, die gesättigte Lösung mit Wasser wäscht und mit Bleioxyd und dann mit Chlorcalcium digerirt. Doch ist es so unrein. Reiner erhält man es durch vorsichtige Behandlung von Essiggeist mit Chlorphosphor, Verdünnung mit Wasser und Entwässerung des abgeschiedenen, von Essiggeist und Oenyloxyd ein ganz freien Oels mit Chlorcalcium. Es enthält $47,3 C$, $6,7 H$, $46,0 Cl = C_6 H_{10} O_2$.

Jodönyl wird wie Jodäthyl dargestellt. Es ist äusserst zersetzbar, gewöhnlich durch eine gelbe und eine krystallisirbare Substanz verunreinigt.

Schwefelönyl soll durch Destillation von Chlorönyl mit Schwefelkalium, als leichte, gelbe, unangenehm riechende, sehr zersetzbare Flüssigkeit entstehen.

Oenyloxydschwefelsäure (Mesitylenschwefelsäure, *acide sulfomesitylique*). Das Oenyloxyd giebt mit Schwefelsäure zwei saure Verbindungen. Die eine wird durch allmähliche Vermischung von Essiggeist mit seinem halben Vol. Schwefelsäure, Verdünnen und Sättigen mit kohlensaurem Baryt oder Kalk, die andere auf gleiche Art, aber aus 1 Vol. Essiggeist und 2 Vol. Schwefelsäure erhalten. Beide Kalksalze sind mit Wasser krystallisirbar (das zweite jedoch zerfließlich); mit Flamme brennbar, die freien Säuren lassen sich nicht zur Trockne bringen. Das erste Kalksalz enthält

IV. Abschn. Cap. II. Wässr. Flüssigh. v. d. trockn. Dest. 763

23,7 Kalk, 33,3 Schwefelsäure, 30,3 C, 4,4 H, 8,3 O = $C_6 H_{10} O + SO_3$
+ Ba O; das zweite 70,5 schwefelsauren Kalk, 18,5 C, 3,3 H, 7,7 O
= $C_{10} H_6 O + 2 Ca O, SO_3$.

Oenylphosphorsäure (Mesitylphosphorsäure, *acide phosphomesitylique*). Das Natronsalz dieser Säure soll entstehen, wenn man wasserfreie Phosphorsäure in Essiggeist auflöst und die Lösung mit Natron sättigt. Das Salz bildet rhomboidale, an der Luft verwitternde Tafeln, welche 48,8 phosphorsaures Natron, 29,0 Essiggeist und 22,2 Wasser enthalten = $C_6 H_{10} O + 2 NaO + P_2 O_5 + 6 Aq$.

Oenylunterphosphorige Säure (*acide hypophosphomesitylique*) soll sich bilden, wenn Jodönyl dargestellt wird. Sie bildet die dort erwähnte krystallinische Verunreinigung. Man löst sie in Wasser, sättigt die bittere Lösung mit kohlenurem Baryt, dampft ab, zieht wiederholt mit Alkohol aus. Man hat dann ein krystallinisches Pulver, welches mit Flamme unter Bildung von Phosphorsäure brennt und sich schwer wieder in Wasser löst. Sie enthält 44 p. C. Baryt, 20,0 C und 3,2 H.

Chlorpteyleyl (Pteyleylchlorid). Oenol absorbirt Chlorgas unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung einer krystallinischen Substanz, welche als Aether wiederholt umkrystallisirt wird. Die Verbindung bildet dann farblose, vierseitige, in hoher Temperatur sublimirbare, unlösliche, durch Alkalien unveränderliche Krystalle. Sie besteht aus 49,15 C, 4,34 H, 46,51 Cl = $C_6 H_6 Cl_2$. KANE nimmt darin ein Radikal $C_6 H_6$, Pteyleyl, an.

Jodpteyleyl soll die beim Jodönyl erwähnte gelbe Verunreinigung sein; es bildet gelbe, sublimirbare, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Schuppen, giebt in glühenden Röhren Kohle, Jod und etwas Jodwasserstoff.

Salpetrigsaures Pteyleloxyd. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Essiggeist; concentrirte wirkt so heftig, dass die Einwirkung künstlich gemässigt werden muss. Man erhält ein blassgelbes Oel, welches sich durch Chlorcalcium entwässern lässt. Es besteht aus einem dünnflüssigen und einem dickflüssigen Theile, welche sich nicht ganz trennen lassen. Jener ist schwerer als Wasser, durch Wasser zersetzbar, in Alkalien löslich, in der Flamme explodirt es. Die Analysen haben wegen der Beimischung des dickern Antheils wenig Werth, sie haben 44,6—50,4 C und 4,0—4,5 H.

Mesityl-Aldehyd (Pteyleylaldehyd, *mesitic-aldehyd*) nennt KANE den dickflüssigen mit dem vorigen gemengten Körper. Man erhält ihn rein, wenn man Salpetersäure unmittelbar mit Oenol kocht, nach Erschöpfung der Reaction das ölige Produkt mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Er ist ein röthlichgelbes, dickes, süßlich riechendes, in Wasser schwer, in Alkalien leicht lösliches Oel, welches mit Ammoniak eine krystallisirbare lösliche Verbindung bildet, und mit salpetersaurem Silber einen gelben, allmählig schwarz werdenden aber nur durch Kalizusatz vollständig metallisch

reducirbaren Niederschlag giebt. Er besteht aus: 65,9 C, 7,0 H, 27,1 O = $C_6 H_8 O_2$.

Mesitylchloral (*mesitic-chloral*). Dass Essiggeist durch Behandlung mit Chlor unter Salzsäureentwicklung ein schweres Oel gebe, war schon länger durch MACAIRE und durch LIEBIG bekannt. Ueber Chlorcalcium getrocknet ist dieses Oel farblos, kocht bei $126,5^\circ$, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, riecht äusserst scharf und reizend, besteht aus 28,5 C, 3,0 H, 56,8 Cl, 11,7 O = $C_6 H_8 Cl_4 O_2$. Durch Behandlung mit Alkalien giebt der Körper Chlormetalle und Salze einer neuen Säure, welche = $C_6 H_6 O_3 + Ag$ zu sein scheint und Pteleylsäure (*pteleic acid*) genannt wird. Auch durch Behandlung des Essiggeists mit übermangansaurem Kali erhält man nach KANE zwei neue Säuren.

Dumasin nennt KANE einen von ihm unter dem Destillationsproducten des essigsäuren Kalks zuerst bemerkten, aber auch nach MARCHAND überall da, wo Aceton gebildet wird bei hoher Temperatur und gegen das Ende der Operation vorkommenden Körper. Von Aceton kann derselbe nicht gut durch Destillation getrennt werden, wenn man aber dumasinhaltigen Essiggeist mit Schwefelsäure mischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlen saurem Kalk oder Baryt sättigt, so scheiden sich auf der Oberfläche ölige Tropfen von Dumasin aus, welche sich durch Destillation reinigen lassen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von Harzgeruch, welche bei 120° kocht. Spec. Gew. des Dampfes 5,204. Besteht aus 78,8 C, 10,5 H, 10,7 O = $C_{10} H_{16} O$, ist also dem Kampfer isomerisch.

Metaceton hat FREMY eine Flüssigkeit genannt, die sich neben Aceton bei Destillation von Zucker, Stärke und Gummi mit Kalk bildet. Sie ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Aceton löslich, kocht bei 84° . Sie besteht aus 73,6 C, 10,0 H, 16,4 O = $C_6 H_{10} O$, ist also wie Oenylxyd zusammengesetzt.

5) Ueber Alkarsin, Alkargen und Hydrarsin.

[Die von CADET entdeckte, durch Destillation von essigsäurem Kali mit arseniger Säure entstehende brennbare Flüssigkeit ist schon lange als Cadetsche Flüssigkeit bekannt. BUNSEN hat die Flüssigkeit näher untersucht. Wir geben die Resultate an, ohne uns in das kleine Detail der mit der ausserordentlichsten Vorsicht und eigentlich nur im Freien völlig gefahrlos auszuführenden Processen einzulassen. Destillirt man gleiche Theile essigsäures Kali und arsenige Säure, so erhält man in der Vorlage eine Schicht metallisches Arsen, eine braune ölige Schicht und eine wässrige, hauptsächlich Essigsäure und Aceton enthaltende. Nur durch letztere wird die vorige vor der Entzündung geschützt, sie muss daher unter ganz beson-

dem Vorsichtsregeln herausgenommen, mehrmals mit kaltem und luftfreiem Wasser gewaschen, in kaltem, luftfreiem Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas über Aetzkali oder Aetzbaryt (in einem eigenthümlichen Apparate) rectificirt werden. Das Produkt heisst Alkarsin — Das Alkarsin ist farblos, wasserhell, von einem spec. Gew. = 1.46, unangenehmem, reizendem Geruch, der lange haftet und ähnlichem Geschmack. Es juckt auf der Haut, wirkt sehr giftig und die Dämpfe greifen die Luft an; es kocht bei 150°, das spec. Gew. des Dampfes ist 6,5. Ueber 195° zersetzt es sich. Ueber — 23° wird es krystallinisch. An der Luft raucht es stark, entzündet sich fast augenblicklich von selbst und verbrennt zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. In starker Kälte oder unter Wasser absorbirt es den Sauerstoff langsamer und dann bilden sich zwei neue Verbindungen, eine flüchtige, sehr übelriechende und nicht weiter untersuchte (Hydrarsin) und das weiterhin zu beschreibende krystallinische Akargen. In Wasser löst es sich nicht, leicht in Alkohol und Aether. Phosphor und Schwefel werden unverändert gelöst; in Chlorgas verbrennt das Alkarsin zu Sa'zsäure und Chlorarsen; Jod löst sich auf und giebt weisse in Jodüberschuss lösliche Krystalle; Brom erhitzt sich stark und bildet eine braune flockige Substanz. Kalium explodirt in der Hitze mit Alkarsin; Aetzkali wird mit brauner Farbe gelöst; Quecksilberoxyd wird reducirt; Sublimat wird in eine weisse Masse verwandelt, welche aus Calomel und einer löslichen, seidenglänzenden, schuppigen Substanz besteht. Mit rauchender Salpetersäure explodirt das Alkarsin ebenfalls. Mit den Wasserstoffsäuren bilden sich in der Wärme unter Wasserbildung flüchtige, übelriechende Flüssigkeiten. Die Chlorverbindung ist schwerer als Wasser, kocht über 100°, wo sich auch die Dämpfe von selbst entzünden, erstarrt nicht bei — 40°, verwandelt sich aber an der Luft allmählig in schöne Krystalle. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich; ihre salpetersaure Lösung wird von salpetersaurem Silber gefällt; die wässrige Lösung giebt mit Sublimat einen schuppigen Niederschlag, der sich durch Kochen mit Wasser in Calomel und einen flüchtigen Stoff zersetzt; mit alkoholischer Kalilösung zerfällt sie in Chlorkalium, arsenigsaures Kali und einen ganz entsetzlich riechenden, flüchtigen, chlorfreien Körper (Hydrarsin?). — Das Alkarsin besteht nach übereinstimmenden Analysen von BUNSEN und DUMAS aus 21,65 C, 5,34 H, 73,01 As = $C_4 H_{12} As_2$ d. h. Alkohol, der Arsen statt des Sauerstoffs enthält. BERZELIUS giebt jedoch an, BUNSEN habe durch neuere Versuche 7,6 p. C. Sauerstoff (die vom Arsen abzuziehen sind) gefunden, wodurch die Formel $C_4 H_{10} As_2 + Aq$ werden würde. Die Chlorverbindung (Chlorarsin) ist = $C_4 H_{10} As_2 + H_2 Cl_2$.

Unter Wasser verwandelt sich das Alkarsin, wie schon gesagt, allmählig in eine krystallinische Substanz, von welcher man die Flüssigkeit

abgiesst, sie dann in kaltem Wasser auflöst, wobei arsenige Säure zurückbleibt, die Lösung filtrirt, concentrirt, nach dem Erkalten wieder in sehr wenig kochendem absolutem Alkohol auflöst, krystallisiren lässt, die Krystalle mit eiskaltem Wasser wäscht und dann noch durch Vermischen mit Eisenoxydhydrat, Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren von den letzten Resten arseniger Säure reinigt. Das Alkargen bildet glänzende, farblose, rhombische Prismen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 200° (erstarrt bei 90° krystallinisch), zersetzt sich bei 230°, zerfliesst an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Alkohol und Aether. Von Säuren wird es kaum verändert, selbst von Salpetersäure und Königswasser nur unvollständig zersetzt. Mit Alkalien, Erden, Kupfer- und Eisenoxyd bildet es lösliche, extractähnliche Verbindungen. Es besteht aus 16,97 C, 4,88 H, 50,72 As, 27,43 O = $C_4 H_{14} As_2 O_5$. Das Alkargen ist nicht giftig.]

Capitel III.

Von der bei der trocknen Destillation entwickelten Gasen.

[Die sich bei der trocknen Destillation entwickelnden Gase sind im Allgemeinen Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, Kohlenwasserstoff im Minimo, Wasserstoff, wozu bei stickstoffhaltigen Körpern noch Antheile von Stickstoff, bei schwefelhaltigen von Schwefelwasserstoff kommen. Von den in dem Gase aufgelösten, aber durch Erkältung oder wenigstens durch starken Druck condensirbaren flüchtigen Kohlenwasserstoffen (welche bereits beschrieben wurden und namentlich aus Oel in grosser Menge erhalten werden), so wie etwa von dem vorhandenen Ammoniaksalzen wird hierbei abstrahirt, obgleich bei Benutzung der entwickelten Gase zur Beleuchtung sehr auf diese Beimengungen Rücksicht genommen werden muss. Jene Gase werden nur je nach der Zusammensetzung des zu zersetzenden Körpers und je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen entwickelt. Der Einfluss der Zusammensetzung bedarf keines Beweises; den Einfluss der Temperatur anlangend, so erinnere man sich, dass Kohlensäure in hoher Temperatur von Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, ölbildendes Gas aber in Kohle und Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff zersetzt wird. Oelbildendes Gas und Kohlensäure gehören daher mehr gelinderen Temperaturen und dem Anfange der Operation an. — Man wendet bekanntlich die durch trockne Destillation entwickelten Gasmenge als Beleuchtungsmittel an. Die Leuchtkraft wird gewöhnlich als allein abhängig von der Menge des ölbildenden Gases angesehen, daher man auch vorzugsweise die aus Steinkohlen, Oel und Harz entwickelten Gase anwendet, auch die Güte eines Leuchtgases namentlich nach der

Grösse des Antheils bemisst, der bei Verbindung mit Chlorgas verschwindet. Indessen hat doch neulich SELLIGUES gezeigt, dass gewisse Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und ölbildendem Gase stärker leuchten, als reines ölbildendes Gas und es ist lange bekannt, dass die erwähnten flüchtigen Kohlenwasserstoffe die Leuchtkraft beträchtlich vermehren. — Vor der Benutzung wird das Leuchtgas durch verschiedene Condensations- (und Refrigerations-) Vorrichtungen, und wenn Ammoniak und Schwefelwasserstoff da ist, durch Kalkmilch von den Beimengungen gereinigt. Aber auch des gereinigten Leuchtgases Zusammensetzung variirt sehr, daher sich etwas Allgemeines darüber nicht bestimmen lässt]

Capitel IV.

Von der Kohle.

[Der Rückstand einer jeden trocknen Destillation besteht wesentlich aus Kohle (deren Eigenschaften aus der anorganischen Chemie bekannt sind), welche bei unschmelzbaren Körpern die Gestalt des Körpers im Allgemeinen beibehält, bei schmelzbaren aber eine blasige aufgetriebene, glänzende Masse bildet. Als Mittelglied ist die wenig poröse, aber glänzende Kohle als unschmelzbarer, aber mit schmelzbaren Stoffen (Harz, Fett u. u. w.) durchdrungener Körper anzusehen. Durch sehr starkes Glühen in verschlossenen Räumen wird die Kohle grauer, glänzender und ganz dem Graphit ähnlich, weil sie dann noch eine kleine Menge zurückgehaltenen Wasserstoffs abgibt. Natürlich finden auch hier eine Menge specielle, zum Theil von der Natur und Quantität der fixen Aschenbestandtheile abhängige Unterschiede Statt. Im Grossen wendet man an die Holzkohlen und die Kohlen der Steinkohlen — Coaks genannt. Aber bei der Darstellung im Grossen, deren verschiedene Methoden sämmtlich auf möglichste Vermeidung des Lufteinflusses, bei gleichzeitiger grösster Oekonomie, hinarbeiten, wird natürlich weder die ganze mögliche Ausbeute, noch auch ganz reine Kohle erhalten. Die öligen Produkte u. s. w. geben dabei Nebennutzungen. Die bekannte Eigenschaft der Holzkohle Riechstoffe, Farbstoffe u. s. w., selbst manche Metalloxyde in ihren Poren zu condensiren oder resp. aus ihren Lösungen zu fällen *), wovon so vielfache Anwendung gemacht wird, scheint zum Theil von solcher Verunreinigung abzuhängen, wenigstens geht sie durch sehr starkes Ausglühen, bis die Kohle grauschwarz wird, verloren. Ungeglühte Kohlen leiten die Electricität nicht und die Wärme nur schlecht.]

*) Wobei auch eine Art von Wahl nach Verwandtschaftsgraden Statt zu finden scheint. Anm. des Uebers.

C a p i t e l V.

Von der Verbrennung und ihren Produkten.

[Es bedarf keines besondern Erweises, dass die Produkte der vollständigen Verbrennung eines stickstofffreien Pflanzenstoffs in sauerstoffhaltiger Luft nur Kohlensäure und Wasser sein können. Die unter den gewöhnlichen Umständen Statt findende Verbrennung ist aber weit entfernt, eine vollständige zu sein, da die Temperatur und der Luftwechsel selten bedeutend genug sind, um die gas- und dampfförmigen Produkte, welche sich durch die Hitze aus den noch nicht wirklich brennenden Theilen des Körpers entwickeln, schnell genug zu verbrennen, ehe sie unter die erforderliche Temperatur abgekühlt werden. Die Flamme selbst, als körperliche Erscheinung, beruht aber nur auf der Entwicklung solcher dampfförmiger, mit mechanisch fortgerissenen vermengter, Theile, welche, so lange sie noch die erforderliche Temperatur haben, in Berührung mit der Luft ins Glühen gerathen und eine Art von Mantel um den brennenden Körper bilden, innerhalb dessen keine Verbrennung mehr Statt findet, weil nur entsauerstoffte Luft hineingelangt; darauf beruht die bekannte Struktur der Flamme. Je vollständiger nun an der Oberfläche dieses Mantels der Luftwechsel und je energischer in dessen Folge der chemische Process, je höher die Temperatur ist, desto weniger von diesen flüchtigen Theilen werden unverbrannt entweichen, sich an der Luft bis zum Sichtbarwerden abkühlen und Rauch bilden. Der Rauch besteht also aus Wasserdampf, condensirbaren Produkten der trocknen Destillation und, je nach der Natur des brennenden Körpers, aus mehr oder weniger fein zertheilter Kohle, da der Wasserstoff immer vorzugsweise verbrannt wird. Condensirt sich der Rauch an kalten Körpern, so bildet er Russ, einen Absatz, welcher aus Kohle, Brandharz, Brandextract und mechanisch fortgerissenen Aschenbestandtheilen besteht und sich bei sehr harzigen und öligen Stoffen sehr der reinen Kohle nähert (Kienruss, Lampenruss). Der Russ von Holz ist dagegen seiner Hauptmasse nach Brandextract und Brandharz, dessen Säure durch die Aschenbestandtheile gesättigt, und welches zum Theil auf die früher angegebene Art luminaartig verändert ist. Wasser löst fast die Hälfte des Russes auf, aus der Lösung fällt Essigsäure ein saures Brandharz, aus welchem BRACONNOT einen besondern Stoff, Asbolin, isolirt haben will, indem er es wiederholt mit Wasser behandelte, das Ungelöste allemal absonderte, zuletzt die Lösung eindampfte und mit Aether auszog, welcher bei Verdampfung ein scharfes, gelbes, leichtes, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösliches Oel zurückließ. — Leicht verbrennliche Substanzen entwickeln

nicht immer bei der Verbrennung so viel Hitze, um alle harzigen und öligen Produkte verflüchtigen zu können. Sie hinterlassen dann, namentlich bei gewisser Leitung des Verbrennungsprocesses eine mit Brandharz und Brandöl reichlich geschwängerte leichte Kohle. Ein solcher Rückstand ist die hier und da zu äussern medicinischen Anwendungen sehr empfohlene, aus Papier erhaltene Pyrothonide, deren Wirkung nur auf dem scharfen Brandharz und Brandöl beruht. — Nach der Verbrennung bleibt in der Regel zuerst eine Kohle, welche bei anhaltender Erhitzung an der Luft vollends verglimmt; der letzte Rückstand enthält dann die anorganischen fixen Bestandtheile des Pflanzenstoffs und heisst Asche. In der Asche kommen fast allgemein vor, als Basen: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd; als Säuren: Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor. Die Hauptmasse pflegen kohlenaurer Kalk, Chlornatrium, zuweilen Chlorkalium, kohlenaurer Natron und kohlenaurer Kali zu bilden; diess richtet sich natürlich nach den in den Pflanzen enthaltenen Salzen, wobei zu bemerken ist, dass Salze mit organischen Säuren bei der Verbrennung in kohlenaurer verwandelt werden, vielleicht auch in der Hitze andere Veränderungen mit den Salzen vorgehen. Von der Asche wird namentlich dann Anwendung gemacht, wenn sie viel kohlenaurer Kali wie z. B. die Asche der meisten Hölzer, oder viel kohlenaurer Natron, wie die Asche der Salzpflanzen und Seetange enthält. Man laugt sie dann mit Wasser aus und nennt die Gesamtmasse der löslichen Salze im ersten Falle Potasche, im zweiten Soda, in welchen Produkten indessen das reine kohlenaurer Alkali oft nur wenige Procente beträgt. Die Aschenmenge, welche verschiedene Pflanzentheile beim Verbrennen liefern, ist äusserst verschieden, man ist auch noch keineswegs über die Rolle, welche die anorganischen Salze in der Oekonomie der Pflanzen spielen, aufs Reine, wie sich aus der folgenden Abtheilung ergeben wird.]