

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  $10^{\circ}$  und nicht über  $30^{\circ}$ , 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. Anm. 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. Geschähe 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 Gährungsvermögen 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 zurückkommen.

### 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 abgibt. 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 öli-ger 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, essigsames 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 SOUBBEIRAN 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 essigsauerm Kali bis 93 p. C., mit kohlen-sauerm 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-saures 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  $100^{\circ}$  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 Anhang 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, Chlorsäure, 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 =  $C_2H_4O$  kann mit 1 At. Stickstoffoxyd =  $N_2O_2$  zerfallen in 2 Aq und 1 At. Knallsäure =  $N_2C_2O$ .

### 3) Alkohol und Salzbilder.

Chlorgas wirkt auf wasserhaltigen Alkohol sehr ähnlich, wie die genannten oxydierenden 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 =  $C_2H_2O_2Cl_6$  und durch die Einwirkung des Chlors auf den Wasserstoff des Alkohols gebildet. Denn  $C_2H_2O_2 + Cl_6$  giebt 5  $Cl_2H_2$  und  $C_2H_2O_2Cl_6$ . 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 kohlensaurer Kalk zurück und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche man Chloroform genannt hat und welche die Zusammensetzung  $C_2H_2Cl_6$  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  $170^\circ$  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  $124^{\circ}$  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  $140^{\circ}$  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  $140^{\circ}$  zu kommen. Zuerst geht etwas Weingeist über, erst gegen  $140^{\circ}$  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 $\frac{1}{2}$  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 essigsaurem 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 =  $C_2H_{10}O$ ; 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 Aethyloxyd, *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 essigsäurem und ameisensäurem 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 wässrige 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 Chlor 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  $94^{\circ}$ , 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  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ , 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  $100^{\circ}$  schmelzbar, bei  $180^{\circ}$  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  $90^{\circ}$  schmelzbar, bei  $165^{\circ}$  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  $\bar{C}$ .

[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 Geschmache, röthet und bleicht das Lackmuspapier, entzündet sich leicht und verbrennt unter Entwicklung schwefliger Säure; schon bei  $24^{\circ}$  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  $21^{\circ}$ ; 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  $190^\circ$  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  $283^\circ$  kochend, sich aber gleichzeitig (zum Theil schon eher) zersetzend, in Wasser wenig löslich und darin allmählig 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  $225^\circ$  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  $214^\circ$ , 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 =  $AeO + C_9H_6O_3$ .

[12) Benzoësaurer Aether (Benzoëäther, benzoësaures Aethyloxyd, *aether benzoicus*) wird erhalten wie Brenzwein- und Bernsteinäther, er destillirt bei  $209^\circ$  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 **LIBIG** 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, önanthsaures 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  $150^{\circ}$  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 (korksaures 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  $260^{\circ}$  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 (kamphersaures 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. Dickes, 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 (schleimsaures 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 Aethoxyd), 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 Aethoxyd 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 Aethoxydverbindungen 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 Salzbildner; 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*, *ether 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  $82^{\circ}$  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  $\text{Ae Cy}_2$  (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  $114^{\circ}$  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. — WOHLER 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  $15^{\circ}$ . Es ist mit blauer Flamme brennbar, kocht nach ZEISE bei  $62^{\circ}$ , nach LIEBIG bei  $36^{\circ}$  und verdunstet schon in raschem Luftwechsel so stark, dass es halbfest wird. Durch Erkältung auf  $-22^{\circ}$  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 Weingeist, 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. Erhitzt 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 aufschwimmendes 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  $100^\circ$  schmelzende, bei  $260^\circ$  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  $-35^\circ$  fest, kocht bei  $280^\circ$ . — 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  $100^\circ$  ohne Rückstand flüchtig, leichter als Wasser, in diesem nicht auflöslich, auf Schwefelsäure ohne Wirkung, bei  $-25^\circ$  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 flüchtigern 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 =  $\text{C}_4 \text{ H}_7$ , 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 = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>.

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 C, H, 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  $80^\circ$  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'ANCET'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'ANCET das rohe Chlorelayl, bis bei  $85^\circ$  nichts mehr übergeht, erhitzt dann den Rückstand, bis er constant bei  $180^\circ$  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. Ann. 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

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  $\text{H}_2\text{Cl}_2$ , 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  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  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  $115^{\circ}$  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  $129^\circ$ , 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  $78^\circ$  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  $100^\circ$  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 kohlensaurem 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 Elayls 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 essigsaures — 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 essigsaures 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  $-17^{\circ}$  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  $100^{\circ}$  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 Ch'orür 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  $100^{\circ}$ , 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 ameisen-saures Kali und Jodformyl. Es hat keinen constanten Siedepunkt und zersetzt sich bei  $115^{\circ}$ .

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 ameisen-saurem 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 Ameisen-säure 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 Oxal-säure, 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. kohlensauren 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 Weins 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 Weins 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 Destillationsrückstände 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 grüngelbes, 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  $-18^{\circ}$  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; CAHOURS 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 Prozesse 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 berauscher 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 KUERN 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 angekneten 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 ölartigen 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 (Ausscheidung 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 Orykto-  
 ktognosie 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  $75-79^{\circ}$  übergeht und krystallinisch erstarrt; ein Umstand, der sehr gegen die hier angenommene Entstehungsweise des Steinöls spricht. Der flüchtigste Theil der Naphtha, welcher bis mit  $70^{\circ}$  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  $350^{\circ}$  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  $20^{\circ}$  an bis  $215^{\circ}$  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  $70^{\circ}$  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,