

Indifferente, stickstofffreie organische Verbindungen, die in solchen Beziehungen der Aehnlichkeit zu einander stehen, dass sie sich in natürliche Gruppen vereinigen lassen.

Z u c k e r.

Wenn man alle süß schmeckende organische Verbindungen *Zucker* nennen wollte, so würde nicht nur der Begriff von Zucker ein sehr weiter werden, sondern es würden auch eine Menge organischer Verbindungen zusammengeworfen, die ausser dem süßen Geschmack nichts mit einander gemein hätten.

Mit dem Namen Zucker belegen wir blos solche organische Verbindungen, welche, wenn sie in gewisse Umstände versetzt werden, *die geistige Gährung erleiden*, d. h. in Alkohol und Kohlensäure sich zersetzen, und welche einen mehr oder weniger ausgezeichnet süßen Geschmack besitzen. — Man könnte sich sogar versucht finden, den süßen Geschmack gar nicht als ein wesentliches Attribut in den Begriff von Zucker aufzunehmen, und Substanzen, welche unter gewissen Umständen, bei Gegenwart von Wasser, in Alkohol und Kohlensäure sich zersetzen, *Zucker* zu nennen, sie mögen übrigens einen süßen Geschmack besitzen oder nicht. In dem diabetischen Harn findet sich häufig ein fast ganz geschmackloser Zucker, den man für ein Gummi nehmen könnte, dessen wässrige Lösung jedoch, in Berührung mit Hefe, eben so gut wie die des süßschmeckenden Zuckers, in die geistige Gährung übergeht. Auch gährt das geschmacklose Inulin unmittelbar in Berührung mit Wasser und Hefe und könnte daher mit demselben Recht als eine Art des Zuckers aufgeführt werden, mit welchem man es gewöhnlich als eine Art des Stärkmehls aufführt.

Die süßschmeckenden organischen Verbindungen, welche, sofern sie der geistigen Gährung fähig sind, den Namen Zucker erhalten, zeigen sich in andern Beziehungen von einander verschieden, so dass man dadurch veranlasst worden ist, mehrere Arten von Zucker zu unterscheiden:

1) Gemeiner Zucker (Rohrzucker), 2) Krümelzucker, 3) Schleimzucker, 4) Schwammzucker.

Der gährungsfähige Zucker findet sich theils gebildet und zwar hauptsächlich im Pflanzenreich, höchst selten im Thierreich, theils erzeugt er sich bei Zersetzungen, welche andere organische Verbindungen, deren Zusammensetzung der des Zuckers analog ist, unter gewissen Umständen erleiden.

Die gemeinschaftlichen Charaktere der verschiedenen Arten des eigentlichen (gährungsfähigen) Zuckers sind folgende. Alle, mit Ausnahme des Schleimzuckers, sind fähig zu krystallisiren; alle sind im Wasser und auch im Alkohol, jedoch in letzterem weniger, löslich; alle liefern bei ihrer Zersetzung durch Salpetersäure, Oxalsäure u. s. f. und keine Schleimsäure; die wässrigen Lösungen aller Zuckerarten werden weder durch Säuren noch durch Alkalien, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd, noch durch Galläpfelaufguss u. s. f. niedergeschlagen.

1) Gemeiner Zucker.

Syn. Rohrzucker, Runkelrübenzucker.

Findet sich im Saft des Zuckerrohrs, im Saft des Stammes verschiedener Ahornarten und der *Juglans alba*, in den Runkelrüben und verschiedenen andern Wurzeln und Knollen, in der Eibischwurzel u. s. f. Nach Kirchoff soll er sich auch unter gewissen, nicht näher ermittelten, Umständen bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkmehl bilden.

Im Grossen stellt man den Zucker aus dem Zuckerrohr-, Runkelrüben- und Ahornsaft im Allgemeinen auf folgende Weise dar. Man dampft den Saft unter Zusatz von Kalk, um die freie Säure zu neutralisiren, möglichst schnell zur starken Syrupdicke ein, giesst den klaren Syrup ab und lässt ihn in Gefässen mit durchlöcherten Böden erkalten, wobei ein grosser Theil Zucker krystallisirt. Die vorher verstopften Löcher werden nun geöffnet, um den braunen,

nicht krystallisirbaren Syrup ablaufen zu lassen, aus dem man in Westindien häufig Rum darstellt. Der unreine, gelbbraune Zucker wird nun auf verschiedene Weise in weissen Zucker verwandelt. Die bisher am häufigsten angewandte Methode ist die, dass man denselben in Kalkwasser löst, und die Lösung unter Zusatz von Eiweiss oder Ochsenblut so lange kocht, bis sie klar ist, wobei der in der Hitze gerinnende Eiweissstoff des Bluts, so wie die gleichfalls gerinnende färbende Materie desselben die Unreinigkeiten grösstentheils in sich aufnehmen. Die klare Flüssigkeit wird abgelassen, geseiht und so lange eingesotten, bis eine Probe davon beim Erkalten erstarrt. Man befördert durch Umrühren die Bildung kleiner Krystalle, bringt die krystallinisch körnige Masse in die mit ihrer Basis nach oben, mit ihrer (verstopften) Spitze nach unten gekehrten Zuckerhutformen, und öffnet, sobald die Masse gänzlich erstarrt ist, die Spitze der Form, um den nicht krystallisirbaren Syrup ablaufen zu lassen. — Der so erhaltene Zucker ist jedoch durch nicht krystallisirbaren Syrup braun gefärbt. Man behandelt ihn mit wenig Wasser, welches vorzugsweise den leichter löslichen braunen Syrup mit Zurücklassung des weissen Zuckers löst. Dieses geschieht auf die Weise, dass man die nach oben gekehrte Basis des Zuckerhuts mit feuchtem Thon bedeckt: das Wasser verlässt den Thon langsam und löst, indem es durch den Zuckerhut durchsickert, den braunen Syrup mit Zurücklassung des porösen, krystallinischen, weissen Zuckers — *Hutzucker, Melis, Raffinade* — auf. Diese Thondecke muss, wenn der Zucker ganz weiss und hart werden soll, mehreremale erneuert werden.

In neueren Zeiten wird zur Reinigung des rohen Zuckers thierische Kohle mit grossem Nutzen verwendet; die wirksamste ist diejenige, welche man bei der Bereitung des Berlinerblaus gelegenheitlich erhält (vergl. S. 212); man hat angefangen, sie nach Westindien zu versenden, um dort den Zucker zu raf-

finiren, der seither fast blos in Europa raffinirt worden war. Bei Anwendung von Thierkohle reicht ein einmaliges Bedecken mit Thon zur Entfärbung des Zuckers hin.

Man kann auch, anstatt Wasser auf den gefärbten Zucker einwirken zu lassen, wie es durch die feuchten Thondecken geschieht, denselben mit Alkohol behandeln, wodurch er schneller und mit geringerem Verlust gereinigt wird; den Alkohol gewinnt man durch Destillation wieder. Bei der Darstellung eines reinen Zuckers aus dem Ahornsafte, woraus hauptsächlich in Nordamerika Zucker gewonnen wird, bedarf es fast gar keiner Reinigung. Dagegen ist die Darstellung eines reinen Zuckers aus Runkelrübensafte viel schwieriger, als die aus dem Zuckerröhrensafte, wegen der bedeutenden Menge beigemischter fremdartiger Substanzen, welche auch, wenn man die Ausscheidung des Zuckers nicht beschleunigt, zu einer merkwürdigen Zersetzung des Zuckers in dem Safte, wobei der Zucker in (nicht gährungsfähigen) Mannazucker und Schleim sich verwandelt, Veranlassung geben können.

Wenn man die zu Syrup abgedampfte Lösung des Zuckers in heissen Zimmern langsam verdampfen lässt, so schießt an Fäden, die in die Lösung gebracht werden, der entweder weisse, oder weissgelbe oder braun gefärbte *Kandiszucker* in grösseren Krystallen an.

Will man aus einer zuckerhaltigen Pflanzensubstanz den Zucker im Kleinen darstellen, so wird sie getrocknet, gepulvert, und mit 2 Th. starkem Alkohol gekocht. Aus der filtrirten Flüssigkeit schießt beim längeren Hinstellen in die Kälte der Zucker an.

Eigenschaften. Der gemeine Zucker krystallisirt beim langsamen Verdampfen seiner Lösung in ansehnlichen, farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, schiefen, rhombischen und unregelmässig 6seitigen, mit 2 Flächen zugeschärften Säulen. Specif. Gew. 1.6. Leuchtet beim Schlagen im Dunklen, ist nächst dem Milchzucker die härteste Zuckerart und süsst von allen Zuckerarten am stärksten. Löst sich in $\frac{1}{3}$ kalten, in jeder Menge heissen Wassers; aus der heissen Lösung schießt ein Theil des Zuckers allmählig an.

Die concentrirte Lösung ist dick, klebrig und fadenziehend — Syrup —, verändert sich nicht an der Luft, wird jedoch durch längeres Erhitzen bis zu 100° braun und unkrystallisirbar. In wässrigem Alkohol löst sich der Rohrzucker reichlich, doch nicht so reichlich wie in Wasser, er löst sich in 4 Th. kochendem Alkohol von ungefähr 0.83 spec. Gew., und in 80 Th. kochendem absolutem Alkohol; beim Erkalten scheidet er sich im ersten Fall grösstentheils, in letztem fast ganz wieder aus. Im Aether ist er unlöslich. Bei 149° schmilzt der Rohrzucker, indem er theilweise zersetzt wird, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und gesteht, nachdem er einige Zeit geschmolzen war, beim Erkalten zu einer durchsichtigen, braunen, spröden, an der Luft feucht und zähe werdenden, schleimzuckerähnlichen Masse, die einen bitteren Geschmack zeigt — gebrannter Zucker, Caramel — und zum Färben der Weine u. s. f. gebraucht wird. Bei noch stärkerem Erhitzen bläht er sich, unter Verbreitung eines aromatischen, stechenden Geruchs auf, schwärzt sich, verbrennt mit weisser Flamme und hinterlässt eine aufgeblähte Kohle. Chlorgas wird vom Zuckerstaub unter Entwicklung von kohlen saurem Gas verschluckt; es bildet sich eine braune, stark riechende, an der Luft zu einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit zerfliessbare Materie. Wässriges Chlor soll ihn in Aepfelsäure (?) und Salzsäure verwandeln. Mit Salpetersäure erhitzt, entwickelt der Zucker Stickgas, Stick-Oxydul und Oxydgas, Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure; es bildet sich Anfangs, besonders wenn eine geringere Menge von Salpetersäure einwirkt, eine braune bittere Materie, und Wasserstoffoxalsäure (S 999; bei längerer Einwirkung, zumal einer grösseren Menge von Salpetersäure, bildet sich Oxalsäure. 100 Th. Zucker liefern nach Thénard über 67 Th. krystallisirte Oxalsäure (vgl. S. 195). Mit kaltem Vitriolöl bräunt sich der Rohrzucker, ohne schweflige Saure zu entwickeln, die Masse löst sich vollkommen in Wasser ohne Abschei-

dung von Kohle; nach Entfernung des Vitriolöls durch Kreide erhält man durch Abdampfen einen dunkelbraunen, süß und bitter schmeckenden Rückstand, der beim Verbrennen schweflige Säure entwickelt (wahrscheinlich von gebildeter Unterschweifelsäure, deren Verbindung mit Kalk beim Erhitzen in schweflige Säure und schwefelsauren Kalk zersetzt wird). Beim Erhitzen des Zuckers mit Vitriolöl entwickelt sich schweflige Säure. *Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Weinsäure wird der Rohrzucker in krümlichen Zucker (Stärkezucker) verwandelt.* Wird wässriger Rohrzucker mit Zusatz von Oxalsäure eingedampft, so verliert er seine Fähigkeit zu krystallisiren, und man erhält, nach Entfernung der Oxalsäure durch Kreide, eine schleimzuckerähnliche Masse. Auch durch Salzsäure wird der Zucker verändert. Durch Kochen mit Kupferoxydsalzen verliert er seine Krystallisirbarkeit, es wird theils metallisches Kupfer, theils Kupferoxydul oder Kupferoxydulsalz ausgeschieden. Ebenso werden leicht reducirbare Metalloxyde und Metalloxydsalze, wie das Oxyd des Quecksilbers, die Oxydsalze des Quecksilbers, Silbers, Goldes, durch Kochen mit Zucker zersetzt, und theils Metall, theils Oxydul oder Oxydulsalz ausgeschieden.

Der Zucker (es ist hier immer der Rohrzucker gemeint) besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, insofern er sich zum Theil mit Salzbasen, namentlich mit Alkalien, und unter den schweren Metalloxyden vorzüglich mit dem den Alkalien ähnlichen Bleioxyd zu verbinden vermag. Besonders interessant ist die Verbindung des Zuckers mit Kalk, der auch bei der Raffinirung des Zuckers gebraucht wird. Kalk löst sich in Zuckerwasser in viel grösserer Menge auf als in reinem Wasser, die Auflösung schmeckt bitterlich alkalisch, kaum süß; auf Zusatz von Alkohol fällt eine Verbindung von Zucker mit Kalk nieder; die Kohlensäure der Luft fällt allmählig den Kalk, und der süsse Geschmack stellt

stellt sich auf diese Weise, so wie, wenn der Kalk durch Schwefelsäure neutralisirt wird, wieder her. Lässt man die Verbindung des Zuckers mit Kalk, in wenig Wasser gelöst, lange Zeit (ein Jahr) der Luft ausgesetzt stehen, so scheidet sich der Kalk als krystallisirter kohlensaurer Kalk aus, und die Flüssigkeit zeigt sich in einen weissen geschmacklosen Teig verwandelt, der sich in kochendem Wasser löst, beim Erkalten kleisterartig gerinnt, durch Alkohol gefällt wird u. s. f., kurz seinen Eigenschaften nach dem Gummi ähnelt. — Der Zucker vermag sein halbes Gewicht Kalk aufzulösen. — Auch durch seine Verbindung mit Kali verliert der gemeine Zucker seine Süßigkeit und gibt nach dem Abdampfen eine im Alkohol unlösliche Masse, die aber, durch Schwefelsäure neutralisirt, unveränderten, durch Alkohol ausziehbaren Zucker liefert. — Zuckerstaub absorbirt Ammoniakgas und zieht sich zu einer zusammenhängenden, weissen, mit dem Messer schneidbaren Masse zusammen, die nach Ammoniak riecht, und sich an der Luft unter Entwicklung von Ammoniak und Zurücklassung von Zucker zersetzt. — Mit Bleioxyd bildet der Zucker zwei Verbindungen; eine mit Ueberschuss von Bleioxyd, die andere mit Ueberschuss von Zucker. Man erhält beide durch Digestion von Bleioxyd mit Zuckerlösung; erstere (die basische Verbindung) scheidet sich als ein weisser, zarter Staub aus, der mit kochendem Wasser ausgewaschen wird und im luftleeren Raum getrocknet werden muss, um eine Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft zu vermeiden; letztere bleibt gelöst. Die basische Verbindung ist besonders desswegen merkwürdig, weil sie den Zucker in wasserfreiem Zustand enthält; durch seine Verbindung mit Bleioxyd verliert nemlich der krystallisirte gemeine Zucker 5.3 proc. Krystallwasser. — Von Verbindungen des gemeinen Zuckers mit Salzen weiss man bis jetzt Nichts.

Von der Zusammensetzung des gemeinen Zuckers war

oben S. 586. die Rede. Wir haben dort gesehen, dass 1 At. Zucker $12\text{ C} + 11\text{ H} + 11\text{ O}$, oder $(4\text{ C} + 8\text{ O}) + (8\text{ C} + 10\text{ H} + 2\text{ O}) + (\text{H} + \text{O})$, oder $4(\text{C} + 2\text{O}) + 2(4\text{ C} + 5\text{ H} + \text{O}) + (\text{H} + \text{O})$ ist, d. h. dass 1 Atom gemeiner Zucker betrachtet werden kann als bestehend aus 4 At. Kohlensäure + 2 At. Aether + 1 At. Wasser, und dass daher, wenn bei der Gährung der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, 1 At. krystallisirter Zucker noch 1 At. Wasser aufzunehmen braucht, weil 2 At. Aether 2 At. Wasser erfordern, um sich in Alkohol zu verwandeln. — Der an Bleioxyd gebundene und dadurch seines Krystallwassers beraubte gemeine Zucker ist $12\text{ C} + 10\text{ H} + 10\text{ O}$ und kann daher als eine Verbindung von 4 At. Kohlensäure und 2 At. Aether betrachtet werden. Dieser entwässerte Zucker würde daher, wenn er für sich darstellbar wäre, bei der Gährung 2 At. Wasser aufnehmen müssen.

2) Krümelzucker.

Unter dieser allgemeinen Benennung begreift man eine Menge theils in der Natur gebildet vorkommender, theils künstlich erzeugter Zuckerarten, die sich von dem gemeinen Zucker hauptsächlich durch eine viel undeutlichere Krystallisation, einen viel weniger süßen Geschmack, so wie durch geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheiden. Diese Zuckerarten zeigen jedoch selbst noch, namentlich in Absicht auf süßen Geschmack, zum Theil solche Verschiedenheiten, dass man vielleicht mehrere Unterarten des Krümelzuckers unterscheiden dürfte.

Der Krümelzucker findet sich in den meisten süßen Obstarten, namentlich in den Trauben, den Feigen (auf welchen er sich beim Trocknen in krystallinischen Körnern oder als mehrlartiger Ueberzug ausscheidet), in den Kastanien, im Honig (besonders im körnigen) und im Harn der an der (seltenen) zuckrigen Harnruhr leidenden Menschen. — *Gebil-*

det wird der Krümelzucker aus verschiedenen organischen Substanzen, bei verschiedener Behandlung; diese Substanzen besitzen aber eine dem Zucker selbst analoge Zusammensetzung, sofern sie, wie der Zucker, den Wasserstoff und Sauerstoff in der zur Wasserbildung erforderlichen relativen Menge enthalten. Der gemeine Zucker selbst wird durch Behandlung mit verdünnten Säuren, schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit in Krümelzucker verwandelt, daher man bei Ausscheidung dieses Zuckers Säuren zu vermeiden hat. Besonders merkwürdig aber ist die Bildung des Krümelzuckers aus Stärkmehl, indem bei einer sehr verschiedenen Behandlungsart des letzteren Krümelzucker sich erzeugt; so bei der freiwilligen Zersetzung des Stärkmehleisters, beim Erhitzen des Stärkmehls mit Wasser im papinschen Topf bei einer Temperatur etwas unter 200° , bei der Digestion des Stärkmehls mit Wasser und Kleber, und besonders beim Kochen des Stärkmehls mit verdünnten Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure. Ebenso wird Krümelzucker erzeugt, wenn man mit verdünnter Schwefelsäure Milchzucker oder Gummi arabicum (?) oder das durch kalte Schwefelsäure aus Leinwand gebildete Gummi kocht, oder wenn man Holzfaser (Leinwand, Papier) im papinschen Topf bis auf nahe 200° mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhitzt.

Darstellung des Krümelzuckers aus Obstarten, namentlich Trauben. — Die freie Säure des ausgepressten Saftes wird zuerst mit feingestossenem Kalkstein gesättigt, der abgegossene klare Saft mit Eiweiss aufgekocht und abgeschäumt, und bis zu einem specif. Gew. von 1.32 eingekocht. Nach einigen Tagen schießt der Traubenzucker an, den man durch Auspressen vom nicht krystallisirbaren Syrup trennt, und durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Thierkohle u. s. f. weiss erhält. — Der Traubenzucker wurde während der durch Napoleon herbeigeführten Continental-

sperre in grosser Menge als Surrogat für den gemeinen Zucker dargestellt.

Darstellung des Krümelzuckers aus Honig. — Man zieht aus dem weissen, körnigen Honig den leichter löslichen, nicht krystallisirbaren Schleimzucker durch kalten starken Alkohol aus, presst den zurückbleibenden festen Krümelzucker aus, reinigt ihn durch Krystallisation, Behandlung mit Kohle, Abschäumen mit Eiweiss u. s. f.

Darstellung des Krümelzuckers aus Stärkmehl und wässriger Schwefelsäure. — Man kocht 1 Th. reine kleberfreie Stärke — Beimengung von Kleber verhindert die Zuckerbildung, daher Mehl keinen Zucker mit Schwefelsäure bildet; Kirchhoff entzieht daher zuvor der Stärke den Kleber durch verdünntes wässriges Kali — am besten Kartoffelstärke mit 4 Th. Wasser, dem Schwefelsäure beigemischt ist, anfangs unter öfterem Umrühren und unter beständiger Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange, bis eine herausgenommene Probe mit ihrem doppelten Volumen Alkohol vermischt, nicht mehr gefällt wird. — Ein Niederschlag würde einen Antheil unveränderter Stärke anzeigen. — Je mehr Schwefelsäure dem Wasser beigemischt wird, in desto kürzerer Zeit ist die Stärke in Zucker verwandelt: bei 1 proc. Schwefelsäure vom Gewicht des Wassers nach 36 — 40 stündigem, bei 10 proc. Schwefelsäure nach 7 — 8 stündigem Kochen. — Im Grossen geschieht das Kochen am besten in einem offenen hölzernen Gefäss, in welches durch ein hölzernes Rohr Wasserdämpfe geleitet werden. — Man neutralisirt dann die Säure durch Kreide, filtrirt, dampft ab und lässt krystallisiren. — Auf ähnliche Weise wird aus Milchzucker Krümelzucker dargestellt; die Flüssigkeit braucht jedoch in diesem Fall nicht so lange Zeit im Sieden erhalten zu werden. — Auch durch Kochen von *Gummi arabicum* mit verdünnter Schwefelsäure soll Zucker erzeugt werden. Durch Kochen mit sehr verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und

Oxalsäure wird das Stärkmehl ebenso, wie durch verdünnte Schwefelsäure, in Krümelzucker verwandelt.

Aus Veranlassung der Continentsperre, welche ein Surrogat für den gemeinen Zucker zum Bedürfniss machte, hat Kirchhoff 1811 die wichtige Entdeckung gemacht, dass die Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Krümelzucker verwandelt wird.

Darstellung des Krümelzuckers aus Holzfaser.

Braconnot zeigte 1819, dass die vegetabilische Faser, wie Sägespäne, Leinwand, Papier, Stroh, Rinden u. s. f. ebenfalls durch Schwefelsäure in Krümelzucker verwandelt werden kann. Das blosse Erhitzen dieser Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure bis auf 100° reicht aber hierzu nicht hin, sondern man muss entweder, wie L. Gmelin später gezeigt hat, die Holzfaser im papinschen Topf bis auf nahe 200° mit sehr verdünnter Schwefelsäure anhaltend erhitzen, oder man verwandelt zuvor, nach Braconnot, die Holzfaser durch *concentrirte* Schwefelsäure in eine Art Gummi, verdünnt dann erst mit vielem Wasser und kocht. — Zu 6 Th. zerschnittener Lappen aus gebleichter Leinwand z. B. werden nach und nach, tropfenweise, unter Vermeidung aller Erhitzung, $8\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl (oder nach Vogel besser Schwefelsäure von nur 1.80 spec. Gew., weil diese weniger leicht verkohlt) zugesetzt, 24 Stunden lang stehen gelassen, während welcher Zeit man öfters umrührt, hierauf die zähe, klebrige Masse mit 16—20 Th. Wasser verdünnt und 8—12 Stunden gekocht, worauf man wie beim Stärkmehl verfährt.

Die Zusammensetzung des Krümelzuckers lässt sich nach den Analysen von Saussure und Prout (ersterer hat den Traubenzucker, letzterer den Honigzucker analysirt) durch $6C + 7H + 7O$, oder durch $12C + 14H + 14O$, oder durch $(12C + 11H + 11O) + (3H + 3O)$ oder durch $(12C + 10H + 10O) + (4H + 4O)$ darstellen. Der Krümelzucker kann daher als eine Verbindung entweder von 1 At. krystallisirtem gemeinem Zucker mit 3 At.

Wasser, oder von 1 At. wasserfreiem (an Bleioxyd gebundenem) gemeinem Zucker mit 4 At. Wasser betrachtet werden. Wird die Zusammensetzung des Krümelzuckers durch $6C + 7H + 7O$ dargestellt, so kann derselbe (da $6C + 7H + 7O = (4C + 6H + 2O) + (2C + 4O) + (H + O)$ ist) als eine Verbindung von 1 At. Alkohol mit 2 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser betrachtet werden; wird aber die Zusammensetzung des Krümelzuckers durch $12C + 14H + 14O$ dargestellt, so kann man ihn als eine Verbindung von 2 At. Alkohol, 4 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser betrachten, und er muss bei der Gährung, wobei er sich wirklich in Alkohol und Kohlensäure zersetzt, im ersten Fall 1, im zweiten 2 At. Wasser *hergeben*, statt dass der Rohrzucker Wasser *aufnehmen* muss, um Alkohol zu bilden. Vergleicht man aber die Zusammensetzung des Krümelzuckers mit der des Stärkmehls — eine Vergleichung, die in Bezug auf die Erzeugung des ersteren aus dem letzteren besonders interessant ist, — so findet man, dass sich der Krümelzucker nur durch einen grösseren Wassergehalt von dem Stärkmehl unterscheidet. 1 Atom Stärkmehl ist nemlich $12C + 10H + 10O$, und wenn man hierzu $4H + 4O$ d. h. 4 At. Wasser addirt, so erhält man 1 At. Krümelzucker. Zugleich sieht man, dass der an Bleioxyd gebundene gemeine Zucker dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Stärkmehl. — Diesemnach wird das Stärkmehl dadurch in Krümelzucker verwandelt, dass es Wasser oder vielmehr die Elemente desselben aufnimmt. Die Wirkung der Säuren bei der Verwandlung des Stärkmehls in Krümelzucker scheint daher darin zu bestehen, dass das Stärkmehl veranlasst wird, sich mit den Elementen des Wassers zu verbinden *). In der That wird auch bei der Einwir-

*) Die Voraussetzung, dass der Krümelzucker schlechtweg eine Verbindung von Stärkmehl mit Krystallwasser sey,

kung der Schwefelsäure auf Stärkmehl diese Säure nicht zersetzt, sie sättigt nach erfolgter Zuckerbildung dieselbe Menge von Basis wie zuvor, die Luft hat auf diesen Process keinen Einfluss, es wird aus dem Stärkmehl, ausser Krümelzucker, kein anderes Product gebildet, und nach den Versuchen von Saussure erhält man mehr Zucker, als man Stärkmehl genommen hat, und zwar aus 100 Th. bei 100° getrocknetem Stärkmehl 110.14 Th. bei 100° getrockneten Krümelzucker; nach Brunner erhält man aus 100 Th. Stärkmehl 107.01 Th. trockenen Zucker.

Die chemischen Verhältnisse des Krümelzuckers kommen mit denen des gemeinen Zuckers so sehr überein, dass ich blos auf die Verschiedenheiten zwischen beiden, die ich oben S. 1160. bereits theilweise und im Allgemeinen erwähnt habe, aufmerksam zu machen brauche. Der Krümelzucker krystallisirt *undeutlich*, in sehr kleinen, weissen, kugelförmig vereinigten Nadeln, die dem Ganzen ein körnig-warziges, blumenkohlähnliches Ansehen geben. Sein Geschmack ist *viel weniger süß*, gleichsam mehlig; $2\frac{1}{2}$ Th. Krümelzucker machen eine bestimmte Wassermenge eben so süß, wie 1 Th. gemeiner Zucker; übrigens ist der Trauben- und Honigzucker bedeutend süßter als der Stärkezucker. Der durch gelindes Schmelzen seines Krystallwassers beraubte Krümelzucker, wozu eine Temperatur unter 100° hinreicht, bleibt bei Abhaltung aller Feuchtigkeit (z. B. unter dem Recipienten der Luftpumpe mit Vitriolöl aufbewahrt) *auch in der Kälte flüssig*, zerfließt aber an der Luft zuerst durch

scheint nicht zulässig, obgleich der Krümelzucker Krystallwasser wirklich enthält; vielmehr scheint man den Krümelzucker betrachten zu müssen als eine Verbindung von Zucker (gebildet aus den Bestandtheilen des Stärkmehls und des Wassers) und aus Krystallwasser, das er aus dem bei seiner Bildung mitwirkenden Wasser aufnimmt.

Anziehen von Wasser und verwandelt sich allmählig in eine krystallinisch körnige Masse. — Ganz anders verhält sich der gemeine Zucker: dieser erleidet bei gelindem Erhitzen so gut wie keinen Gewichtsverlust, schmilzt erst bei 149° , wobei er offenbar eine Zersetzung erleidet, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten eine braune, spröde, an der Luft feucht werdende Masse bildet, aus welcher sich kein krystallisirter Zucker mehr herstellen lässt. — Der Krümelzucker löst sich etwas schwieriger in kaltem Wasser (in $1\frac{1}{3}$ Th.) als der gemeine; in heissem Wasser löst er sich in jedem Verhältniss; der Syrup des Krümelzuckers ist nicht fadenziehend, wie der des gemeinen Zuckers. Auch im Alkohol ist der Krümelzucker weniger löslich als der gemeine. Mit Alkalien bildet der Krümelzucker ähnliche Verbindungen, wie der gemeine, sie werden aber in der Wärme leichter zersetzt. Mit Bleioxyd bildet er, schwieriger als der gemeine Zucker, eine nicht lösliche basische Verbindung, die schon unter 100° braun wird.

Merkwürdig ist die krystallisirte Verbindung, welche mehrere Arten des Krümelzuckers mit Kochsalz bilden. Sowohl der Harnruhrzucker als der Traubenzucker und Stärkezucker bilden in Verbindung mit Kochsalz luftbeständige, wasserhelle, doppeltsechseitige Pyramiden und Rhomboëder, die beim Austrocknen 6—7 proc. Wasser verlieren. Die von Harnruhrzucker bestehen aus 8.3 Kochsalz und 91.7 Zucker, lösen sich sehr leicht im Wasser und absoluten Alkohol; die von Traubenzucker enthalten 25 Kochsalz auf 75 Zucker und lösen sich weniger leicht in Alkohol; die von Stärkezucker enthalten nach Brunner 13.552 proc. Kochsalz. Honig und gemeiner Zucker liefern keine solche Verbindung mit Kochsalz.

Der Krümelzucker ist in der Haushaltung weit nicht so anwendbar wie der gemeine Zucker, weil er schwer löslich und viel weniger süß ist. Wenn man, um die durch die Langsamkeit seiner Auflösung herbeigeführte Ungelegenheit zu um-

gehen, mit seinem Syrup stissen will, so muss man gewöhnlich so viel zusetzen, dass die zu süssende Flüssigkeit zu sehr verdünnt wird; es wäre daher ein grosser Gewinn, wenn man Krümelzucker in gemeinen Zucker verwandeln könnte. Während aber Stärkmehl, gemeiner Zucker u. s. f. durch Hinzufügung von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss, ohne Schwierigkeit in Krümelzucker verwandelt werden können, so ist es dagegen bis jetzt noch nicht geglückt, den umgekehrten Process einzuleiten, nemlich Krümelzucker durch *Entziehung* von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss, in gemeinen Zucker umzuwandeln.

3) Schleimzucker (Syrup).

Der Schleimzucker findet sich immer in Begleitung des gemeinen und Krümelzuckers, es ist aber ungewiss, ob er wirklich in den Vegetabilien gebildet enthalten ist, oder sich nicht vielmehr bei den Operationen bildet, durch welche diese krystallisirbare Zuckerarten dargestellt werden. Sowohl gemeiner als Krümelzucker verwandelt sich nemlich äusserst leicht, schon beim anhaltenden gelinden Schmelzen, oder wenn ihre wässerigen Lösungen in anhaltendem Kochen erhalten werden, in Schleimzucker. Ausserdem können fremde Substanzen, wie saure Säfte, Gummi u. s. f. die Krystallisation des Zuckers verhindern, so dass oft mancher Zucker für Schleimzucker genommen wird, der es nicht ist. Uebrigens ist höchst wahrscheinlich der Schleimzucker seiner Natur nach nicht immer gleich, und der durch Schmelzen des gemeinen Zuckers erhaltene Schleimzucker ist weit süsser, als der durch Schmelzen des Krümelzuckers erhaltene. Als reineren Schleimzucker hat man den durch Schmelzen des gemeinen und Krümelzuckers dargestellten, so wie den nicht krystallisirbaren Theil des gereinigten Honigs zu betrachten.

Der Schleimzucker stellt einen farblosen oder bräunli-

chen, süßen, terpenhinartigen Syrup dar, der sich durch gelindes Erwärmen trocknen und schmelzen lässt und dann als eine immer gefärbte, durchscheinende, an der Luft feucht werdende Masse erscheint. Vom gemeinen und Krümelzucker unterscheidet er sich hauptsächlich durch seine viel leichtere Löslichkeit im Alkohol. — Berzelius nennt den den gemeinen Zucker begleitenden oder aus demselben durch gelindes Schmelzen gebildeten Schleimzucker *Syrup*, weil er viel süßler schmeckt als gemeiner Zucker, und desswegen den Namen Schleimzucker nicht verdiene.

4) *Schwammzucker.*

Dieser von Braconnot entdeckte Zucker, der nach ihm, wie die vorher beschriebenen Arten des Zuckers, gleichfalls der geistigen Gährung fähig ist, findet sich, wie es scheint, in allen Schwämmen, namentlich in den verschiedenen Arten von Agaricus (im Fliegenschwamm, in welchem ihn Vauquelin nicht gefunden hat, findet er sich in beträchtlicher Menge), Hydnum, Merulius, Phallus, Boletus u. s. f.

Man erhält den Schwammzucker durch Auskochen des wässrigen Extracts der Schwämme mit absolutem Alkohol; beim Erkalten der siedend filtrirten Flüssigkeit so wie beim nachherigen Abdampfen derselben krystallisirt der Zucker heraus, den man durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle u. s. f. reinigt.

Der Schwammzucker krystallisirt in rechtwinklig 4seitigen Säulen oder seidenglänzenden, feinen Nadeln; er hat einen schwach süßen Geschmack, schmilzt in der Hitze wie Wachs und gesteht beim Erkalten zu einer straligen Masse. Löst sich in kaltem Wasser und in Alkohol schwieriger, als gemeiner Zucker, löst sich aber in jeder Menge kochenden Wassers, ohne einen Syrup zu bilden. Mit Salpeter-

säure bildet er Oxalsäure. — Seine Zusammensetzung ist nicht untersucht.

An den eigentlichen (gährungsfähigen) Zucker schliesst sich unter den süss schmeckenden organischen Verbindungen der jedenfalls äusserst schwierig in Gährung versetzbare Milchzucker durch seine analoge Zusammensetzung so wie durch die Leichtigkeit, mit welcher er in eigentlichen Zucker verwandelt werden kann, zunächst an.

Milchzucker.

Findet sich blos in der Milch der Säugthiere, und wird aus dieser auf eine sehr einfache Weise erhalten. Die von der Bereitung des Käses zurückbleibenden Molken werden zur Consistenz eines Syrups abgedampft und mehrere Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Der Milchzucker schießt daraus in körnigen Krystallen an, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt.

Eigenschaften. Der krystallisirte Milchzucker bildet weisse, 4 seitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen von blättrigem Gefüge und 1.543 spec. Gewicht. Im Handel kommt er in Krystallkuchen vor. Er ist härter als alle übrige Zuckerarten, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt schwach süss, zugleich sandig. Verliert bei sehr vorsichtigem Schmelzen, so wie durch Behandlung mit Bleioxyd bei einer nicht über $+55^{\circ}$ gehenden Temperatur, 12 proc. Krystallwasser, ohne zersetzt zu werden; der geschmolzene Milchzucker ist durchsichtig, farblos, und erstarrt zu einer weissen, undurchsichtigen Masse. Bei etwas stärkerer Hitze wird er gelb und bei noch stärkerer verwandelt er sich in eine braune, extractartige Masse. Der Milchzucker löst sich in 3 Th. kochendem und in ungefähr 6 Th. kaltem Wasser; Alkohol schlägt aus der Lösung nach einiger Zeit Milchzucker nieder. Im Alkohol ist er wenig löslich, um so we-

niger, je wasserfreier der Alkohol ist. Im Aether löst er sich nicht. Wird der Milchzucker so lange geschmolzen, bis er bräunlich geworden ist, so verliert er seinen süßen Geschmack und seine Krystallisationsfähigkeit, wird viel leichter im Wasser löslich und lässt sich daraus durch Alkohol in weissen Flocken fällen, die nach dem Trocknen die Beschaffenheit eines Gummis besitzen. Durch Salpetersäure wird er auf ähnliche Weise zersetzt, wie die eigentlichen Zuckerarten, es bilden sich dieselben Producte, ausser diesen aber noch *Schleimsäure*, wodurch sich der Milchzucker sehr wesentlich von jenen Zuckerarten unterscheidet. In Berührung mit wässerigen Alkalien, selbst mit Bleioxyd wird der Milchzucker leicht, schon bei wenig erhöhter Temperatur, zersetzt. Mit Bleioxyd bildet er mehrere Verbindungen; die im Wasser lösliche enthält 82 proc. Milchzucker. Dass der Milchzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Krümelzucker verwandelt werde, ist bereits erwähnt worden. Nach Vogel liefern 100 Th. krystallisirter Milchzucker nicht ganz 100 Th. Krümelzucker; auch hier bildet sich kein anderes Product, weder kohlen-saures noch schwefligsaures Gas.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Milchzuckers lässt sich durch $5C + 5H + 5O$, oder an sich ebenso gut durch $12C + 12H + 12O$, die des wasserfreien durch $(5C + 4H + 4O) + (H + O)$ darstellen. Man sollte daher auch bei der Umwandlung des Milchzuckers, gerade wie der Umwandlung des Stärkmehls in Krümelzucker, etwas mehr von dem letzteren erhalten als man Milchzucker genommen hat, da der Krümelzucker $12C + 14H + 14O$ ist.

Mannit.

Synon. Mannazucker, Mannastoff.

Der Mannit ist der geistigen Gährung nicht fähig und gehört daher nicht zu dem eigentlichen Zucker; ich führe

ihn hier wegen seines süßen Geschmacks, seiner Löslichkeit in Wasser und Alkohol u. s. f. an. Der Mannit macht den Hauptbestandtheil der aus *Ornus europaea* und andern Eschenarten ausfliessenden Manna aus und scheint überhaupt im Pflanzenreich sehr verbreitet zu seyn. Man hat ihn in den Zwiebeln, in den Blättern und Wurzeln der Sellerie, in dem gegohrenen Saft der Runkelrüben, Möhren, der Knollen von *Helianthus tuberosus*, in der Wurzelrinde des Granatbaums (das sogenannte *Grenadin*, von welchem man die Wirkung dieser Rinde gegen den Bandwurm abgeleitet hat, ist nichts als Mannit) u. s. f. gefunden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich der Mannit durch eine freiwillige Zersetzung vieler süßen Pflanzensäfte erst erzeugt, denn man findet in diesen Säften den Mannit erst nach ihrer Gährung; daher ist auch bei der Darstellung des gemeinen Zuckers aus Runkelrüben Eile nöthig, weil der Zucker in dem Saft sehr bald in Manna-zucker und in eine schleimige Substanz umgewandelt wird. Der Mannit scheint mithin in einer genetischen Beziehung zum gährungsfähigen Zucker zu stehen und wird dadurch eine ganz interessante Substanz.

Die Darstellung des Mannits ist äusserst einfach: sie gründet sich auf die Leichtlöslichkeit desselben in heissem, und die geringe Löslichkeit in kaltem wässerigem Alkohol. Man stellt den Mannit gewöhnlich aus der Manna dar, die man mit Alkohol von ungefähr 0.85 spec. Gew. bis zur Lösung erhitzt und heiss filtrirt; der beim Erkalten sich ausscheidende Mannit wird ausgepresst und durch wiederholtes Auflösen in Alkohol u. s. f. weiss erhalten.

Der Mannit bildet weisse, durchscheinende, seidenglänzende, sehr feine 4 seitige Nadeln von angenehm süßem Geschmack. Er löst sich in 5 Th. kalten und in jeder Menge siedenden Wassers; in heissem wässerigem Alkohol ist er so löslich, dass eine etwas concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; in heissem

absolutem Alkohol aber löst er sich sehr wenig, in kaltem gar nicht. Schmilzt bei etwas über 100° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer seidenglänzenden, krystallinischen Masse erstarrt, welche einen möglichst wasserfreien Mannit darstellt. Der Mannit aus Runkelrübensaft löst sich in Vitriolöl ohne Färbung. Mit Salpetersäure liefert der Mannit Oxalsäure, aber keine Spur von Schleimsäure. Die Zusammensetzung des Mannits lässt sich nach Oppermann durch $12\text{C} + 13\frac{1}{2}\text{H} + 12\text{O}$, nach Liebig durch $12\text{C} + 14\text{H} + 12\text{O}$ darstellen; nach letzterer Bezeichnung würde daher der Mannit 2 At. Sauerstoff weniger als der Krümelzucker enthalten, und der Wasserstoff und Sauerstoff finden sich in dem Mannit nicht in demselben Verhältniss wie im Wasser, sondern die Menge des Wasserstoffs überwiegt.

Der von Pfa ff in der Graswurzel (*Triticum repens*) entdeckte Zucker, welchen man durch Ausziehen des wässerigen Extracts mit heissem Alkohol erhält, ist in seinen Eigenschaften dem Mannit sehr ähnlich.

Glycyrrhizin. *)

Synon. Glycion, Süssholzucker.

Ich führe diese Substanz hier an, ungeachtet sie ebenfalls der geistigen Gährung nicht fähig ist und überhaupt noch weniger Aehnlichkeit mit dem eigentlichen Zucker hat, als selbst der Mannit. Das Glycyrrhizin findet sich in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*). Man erhält es nach Berzelius, indem man das mit siedendem Wasser bereitete Infusum der Süssholzwurzel bei sehr gelinder Wärme bis zu einem gewissen Grad concen-

*) Nicht zu verwechseln mit dem *Glycerin*, d. h. dem süssen Princip, welches sich bei der Verseifung fetter Substanzen bildet.

trirt, hierauf mit Schwefelsäure versetzt, welche schwefelsaures Glycyrrhizin nebst etwas Eiweissstoff fällt, den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser, hierauf mit wenig reinem Wasser wäscht, in Alkohol löst, welcher den Eiweissstoff zurücklässt, die sauer reagirende Lösung mit wässerigem kohlensaurem Kali so weit sättigt, dass die Flüssigkeit nicht mehr bemerklich sauer reagirt, endlich die von dem im Alkohol unauf löslichen schwefelsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit abdampft.

Eigenschaften. Gelbe, durchscheinende, luftbeständige, nicht krystallinische Masse, von stark süssem und zugleich etwas widrig bitterem Geschmack; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; Gallustinctur fällt die wässerige Lösung nicht. Der wichtigste chemische Charakter des Glycyrrhizins ist der, dass es sowohl mit Säuren als mit Salzbasen und mit Salzen Verbindungen einzugehen vermag. Seine Verbindungen mit Säuren sind in kaltem Wasser wenig löslich und in säurehaltigem Wasser fast ganz unlöslich, aber löslich in Alkohol. Wird Glycyrrhizin mit kohlensauren Alkalien digerirt, so bildet sich, unter Freiwerden der Kohlensäure, eine Verbindung desselben mit dem Alkali, die, wenn letzteres nicht vorwaltet, nur süß schmeckt, mit Säuren nicht aufbraust, durch Kohlensäure nicht zersetzt wird und sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol löst. Mit den meisten schweren Metallsalzen gibt das Glycyrrhizin käsartige Niederschläge, von denen die meisten als Verbindungen des Glycyrrhizins mit dem Metallsalz zu betrachten sind, weil, wenn man sie durch Schwefelwasserstoff zersetzt, nichts oder nur sehr wenig in kaltem Wasser Auflösliches erhalten wird, indem die Säure des Salzes mit dem Glycyrrhizin verbunden bleibt; einige dieser Niederschläge, wie der durch salzsaures Zinnoxid bewirkte, werden aber durch erhitzten Alkohol zersetzt, indem dieser ein Gemeng von reinem und salzsaurem Glycyrrhizin aufnimmt und einen zinnoxy-

dulhaltigen Rückstand lässt. — Hierauf gründet sich Döbereiner's Methode, das Glycyrrhizin darzustellen; er fällt den kalten Aufguss der Süssholzwurzel durch salzsaures Zinnoxidul, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, kocht ihn dann mehrere Stunden mit Alkohol aus, welcher beim Verdampfen Glycyrrhizin zurücklässt, das jedoch etwas Salzsäure enthält. — *Mit Salpetersäure gekocht bildet das Glycyrrhizin keine Pflanzensäure, aber viel Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsalpetersäure).* Es ist der geistigen Gährung nicht fähig.

Die Blätter von *Abrus precatorius* enthalten nach Berzelius eine dem Glycyrrhizin sehr ähnliche, nur mehr bitter als süß schmeckende Substanz.

An die süßen Substanzen und unter diesen namentlich an die gährungsfähigen Arten des Zuckers, so wie an den Milchzucker schliessen sich durch analoge Zusammensetzung und die dadurch bedingte mehr oder weniger leichte Umwandbarkeit in gährungsfähigen Zucker, das *Gummi*, das *Stärkmehl* und die *Holzfasern* an.

Gummi.

Durch das Wort Gummi bezeichnet man gewöhnlich ein Geschlecht, welches verschiedene Arten umfasst, die in ihren wichtigsten chemischen Charakteren mit einander übereinstimmen, sich jedoch durch gewisse besondere Eigenschaften von einander unterscheiden. — Sehr oft möchte jedoch das verschiedene Verhalten der verschiedenen Arten des Gummis blos einer Beimengung fremdartiger Substanzen zuzuschreiben seyn.

Das Gummi lässt sich blos aus Substanzen erhalten, die dem Pflanzenreich angehören. Es kommt äusserst häufig im Pflanzenreich gebildet vor, fliesst zum Theil von selbst aus den Pflanzen aus, theils wird es durch Wasser aus Pflanzentheilen ausgezogen, indem man nachher durch Alkohol und Aether, worin sich das Gummi nicht löst, die fremden Substanzen entfernt. Ausserdem erzeugt sich Gummi aus meh-

mehreren Pflanzensubstanzen von analoger Zusammensetzung, so beim Rösten des Stärkemehls, bei der Selbstentmischung des Stärkekleisters, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzfaser, selbst aus Zucker, bei der Selbstentmischung des Zuckerrohrsaftes unter gewissen Umständen.

Die *allgemeinen* Eigenschaften des Gummis sind folgende. Es ist eine *nicht krystallisirbare*, farblose oder gelbliche, durchsichtige oder durchscheinende, im trockenen Zustand spröde, geruchlose, fade oder schwach süsslich schmeckende, luftbeständige, in kaltem Wasser entweder lösliche oder unlösliche, aber in letzterem Fall zu einer gallertartigen Masse darin aufschwellende, in starkem Alkohol so wie in Aether und Oelen unlösliche, ohne Zersetzung nicht schmelzbare und nicht verflüchtigbare Substanz.

Man unterscheidet gewöhnlich 2 Hauptarten des Gummis, die dann von Einigen wieder in mehrere Unterarten zerfällt werden.

1) In kaltem Wasser lösliches Gummi;

2) In kaltem Wasser unlösliches, aber in demselben zu einer Gallerte aufschwellendes Gummi.

Diese scheinbar grosse Verschiedenheit ist jedoch in der That von geringer Bedeutung, da die zweite Art des Gummis schon durch blosses Kochen mit Wasser in die erste sich verwandeln lässt.

Die natürlichen Gummiarten enthalten häufig ein im Wasser lösliches und ein im Wasser unlösliches Gummi zugleich.

1) *In kaltem Wasser lösliches Gummi.*

Man macht aus dieser Art des Gummis bisweilen zwei Unterarten: a) *gemeines Gummi*, b) *schleimiges Gummi*, *Schleim*. Der Schleim unterscheidet sich von dem gemeinen Gummi dadurch, dass er weniger durchsichtig, in trockenem Zustand weniger brüchig, mehr zähe ist, dass seine Lösung in Wasser weniger klar und mehr dickflüssig ist, dass er

sich zu Reagenzien zum Theil anders verhält, namentlich dass er durch Bleizucker, nicht aber durch kieselsaures Kali gefällt wird u. s. f. Diese Verschiedenheiten sind jedoch unbedeutend und rühren wahrscheinlich von fremden Beimengungen her. — Ursprünglich beziehen sich eigentlich die Benennungen Gummi und Schleim auf die *Gewinnungsart* dieser Substanzen, indem man diejenigen Arten von Gummi, welche die Natur in fester Form unmittelbar liefert, wie das Gummi arabicum, den Traganth u. s. f., sie mögen nun in kaltem Wasser löslich, oder unlöslich, oder nur theilweise löslich seyn, *Gummi* zu nennen pflegt, während diejenigen Arten, welche erst durch Wasser aus Pflanzentheilen ausgezogen werden müssen und also zunächst in der Form eines Schleims erhalten werden, wie der Leinsamen- und Quittenschleim u. s. f., sie mögen wiederum in kaltem Wasser ganz oder nur theilweise löslich oder unlöslich seyn, den Namen *Schleim* erhalten.

Repräsentant des im Wasser löslichen gemeinen Gummis ist das *arabische*- und *Senegal-Gummi*, welches aus verschiedenen Acaciaarten in Ober-Aegypten und am Senegal ausfliesst und an der Luft erhärtet, und in Ermangelung anderer Nahrungsmittel oft ganzen Völkerschaften als Nahrung dient. Ausser den bereits angegebenen allgemeinen Eigenschaften des Gummis mögen zur Charakterisirung des arabischen Gummis noch folgende angeführt werden. Es ist eine entweder farblose oder gelblich oder röthlich gefärbte, durchsichtige oder durchscheinende, spröde Substanz, von muschligem, stark glänzendem Bruch und 1.32 bis 1.48 spec. Gew., die in rohem Zustand gegen 3 proc. Salze (bestehend in kohlen-saurem und wenig phosphorsaurem Kalk nebst etwas Eisenoxyd) enthält. Bei der trockenen Destillation liefert es, ausser den gewöhnlichen Producten, etwas *Ammoniak*. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; 1 Th. Gummi in 3 Th. Wasser gelöst hat Syrupconsistenz: diese Lösung gerinnt, mit $\frac{1}{4}$ Borax (borsaurem Natron) oder andern borsauern Alkalien zusammengerieben, zu einer gallertartigen, beinahe

festen Masse, die durch Zuckersaft, Säuren (welche den Borax zersetzen) u. s. f. wieder flüssig gemacht werden kann. Kieselfeuchtigkeit trübt die Lösung dieses Gummi und fällt sie nach einiger Zeit in weissen Flocken; ebenso wird sie durch salzsaures Eisenoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, durch basisch (nicht durch neutrales) essigsaureres Bleioxyd gefällt, indem eine unlösliche Verbindung von Bleioxyd und Gummi gebildet wird. Wird diese durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man ein reineres Gummi, das beim Verbrennen keine Asche zurücklässt, und welchem Einige den Namen *Arabin* gegeben haben. Die meisten übrigen Metallsalze werden durch arabisches Gummi nicht gefällt. Mit Salpetersäure liefert es ausser den Producten, welche bei der Zersetzung des Zuckers durch Salpetersäure gebildet werden, *Schleimsäure*. Behandelt man dieses Gummi mit concentrirter Schwefelsäure nach der S. 1163. angeführten Weise, so erhält man nach Guérin einen der geistigen Gährung *nicht* fähigen Zucker. Nach Brugnatelli wird es durch Kochen mit Wasser und wenig Schwefelsäure in Zucker verwandelt.

Als Repräsentant des im Wasser löslichen, schleimigen Gummi kann der *Leimsamenschleim*, *mucilago seminis lini*, genannt werden, welcher durch Ausziehen der Samen mit heissem oder nur bis ungefähr 50° erwärmtem Wasser erhalten wird. Beim Abdampfen erhält man eine graue, spröde, leicht zu pulvernde Masse von fadem Geschmack. Auch dieses Gummi liefert bei der trockenen Destillation Ammoniak, bei der Behandlung mit Salpetersäure, Schleimsäure, beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Schleimzucker, fällt aber weder Kieselfeuchtigkeit noch salzsaures Eisenoxyd.

Merkwürdig ist die von Vauquelin beobachtete Erzeugung von Gummi bei einer Selbstentmischung von Rohrzuckersaft, der sich längere Zeit in verkorkten Flaschen befunden hatte, die nach dem Verkorken einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden waren. Das

Gummi fand' sich einem Theil nach durch den gebildeten Alkohol niedergeschlagen, ein anderer Theil wurde durch weiteren Zusatz von Alkohol gefällt. Auch dieses Gummi, welches einen schwach süßen Geschmack zeigte, lieferte bei der Destillation etwas Ammoniak. In Wasser, besonders in warmem, löste es sich leicht, lieferte aber mit Salpetersäure keine Schleimsäure und durch Behandlung mit Schwefelsäure u. s. f. einen nicht kristallisirbaren Syrup, der süßer schmeckte als das unveränderte Gummi, in Alkohol aber sich nicht löste.

2) *In kaltem Wasser unlösliches, in demselben bloß aufschwellendes Gummi.*

Dieses Gummi findet sich im Bassoragummi (daher die Benennung: *Bassorin*), im Traganth-Gummi (daher die Benennung: *Traganthstoff*) und in mehreren anderen von selbst ausfließenden Gummiarten, namentlich im Kirschen-, Pflaumen-, Mandel-Gummi. Auch aus ihm hat man in neueren Zeiten 2 Arten gemacht: a) *Bassorin*, b) *Cerasin* (*Prunin*). Letzteres ist etwas durchsichtiger als Bassorin, schwillt im Wasser weniger auf und wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser in gemeines, in kaltem Wasser lösliches Gummi umgewandelt, während sich das Bassorin auch in kochendem Wasser nicht vollständig löst. — Diese Verschiedenheiten sind jedoch so unbedeutend, dass sie keine Veranlassung geben sollten, die Wissenschaft mit einem weiteren Namen zu belästigen. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass es nur ein Gummi gibt, welches durch verschiedene Beimengungen in seinen Eigenschaften modificirt wird und dadurch Veranlassung zur Unterscheidung mehrerer Arten von Gummi gegeben hat. Die Versuche von Biltz mit dem Gummi der Früchte des gemeinen Flieders, dessen wässrige Lösung mit Kalkwasser eine in kaltem Wasser unlösliche kalkhaltige Gallerte bildet; die Versuche von L. Gmelin mit dem reinen Bassorin des Traganthgummis, welches mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure digerirt,

unter Zurücklassung von Stärkmehl sich zu einer Flüssigkeit auflöst, die Kalk enthält, und aus welcher durch Alkohol ein Gummi niedergeschlagen wird, das in kaltem Wasser grösstentheils löslich ist; endlich die nach der Methode von Raspail angestellten Versuche Guérin's, welchem zufolge man an einem dünnen Stückchen Traganthgummi unter dem Mikroskop da und dort, neben grösseren ablangen Körnern, kleine, rundliche Körner erblickt, die durch Jod blau gefärbt werden (während die grösseren, ablangen sich nicht färben), sich beim Erwärmen ausdehnen, durchsichtiger werden und sich wie ein Sack entleeren (während die grösseren, ablangen, sich nicht entleeren), geben der Vermuthung Raum, dass das im Wasser nicht lösliche Gummi nichts weiter als eine Verbindung von gewöhnlichem löslichem Gummi mit Kalk oder mit Kalk und Stärkmehl seyn möchte. Raspail glaubt, dass das in kaltem Wasser unlösliche Gummi nichts anderes sey, als ein Gemenge von gemeinem Gummi, Kleber und holzartigem Gewebe.

Uebrigens lassen sich diese beiden Gummiarten, das in kaltem Wasser lösliche und das blos aufschwellende, welche häufig zusammen vorkommen, wie z. B. im Traganth, im Kirschgummi u. s. f., durch kaltes Wasser, welches das erstere löst, leicht von einander trennen. Das Bassorin bleibt zurück und wird durch Alkohol von den im Alkohol löslichen Stoffen, wie Harz u. s. f. befreit.

Von den Substanzen, die man gewöhnlich *Schleime* nennt, gehört der Quittenschleim, den man durch Behandlung des Quittensamens mit kaltem Wasser erhält, zu dem in kaltem Wasser nicht löslichen Gummi. — Berzelius nennt das in kaltem Wasser lösliche Gummi, *Gummi*, das in kaltem Wasser blos aufschwellende Gummi aber (also Bassorin, Cerasin) *Pflanzenschleim*.

Nach Berzelius lässt sich die Zusammensetzung des gemeinen Gummis (Arabins) durch $13C + 12H + 12O$ dar-

stellen; durch die Formel: $12C + 11H + 11O$ wird übrigens dem Resultat der Analyse eben so gut Genüge geleistet; in letzterem Fall würde dieses Gummi dieselbe Zusammensetzung haben, wie der Rohrzucker. Nach Guérin dagegen ist das gemeine Gummi $12C + 10H + 10O$ und hat mithin dieselbe Zusammensetzung, wie der an Bleioxyd gebundene wasserfreie Rohrzucker. — Dieselbe Zusammensetzung hat auch nach Guérin das durch Kochen mit Wasser in gemeines Gummi so leicht verwandelbare *Cerasin*. Dagegen ist nach Demselben das Bassorin des Bassoragummis $10C + 11H + 11O$ und das Bassorin des Traganthgummis $9C + 11H + 11O$. — Diese an sich sehr unbedeutenden Unterschiede in Absicht auf Zusammensetzung verlieren noch mehr von ihrer Bedeutung, wenn man bedenkt, dass sie sehr wohl in einem verschiedenen Grad der Austrocknung, so wie, der so eben gemachten Bemerkung zufolge, in einer Beimengung fremdartiger Substanzen begründet seyn können.

Stärkmehl.

Synon. Stärke, Amylum, Amidon.

Das Stärkmehl findet sich blos im Pflanzenreich und kommt in demselben fast eben so häufig wie das Gummi vor. Es gibt mehrere Substanzen, die man Stärkmehl nennt, weil sie in ihren wesentlichen Eigenschaften mit einander übereinkommen, die aber noch einen besondern Namen erhalten, weil sie sich in gewissen Beziehungen verschieden zeigen. Mit dem Wort Stärkmehl bezeichnet man daher gewöhnlich, wie mit dem Wort Zucker, ein *Genus*, dessen verschiedene Arten durch spezifische Namen unterschieden werden.

Gemeines Stärkmehl.

Ich betrachte zuerst unter dem Namen *gemeines Stärkmehl*, das gewöhnliche Stärkmehl, welches sich in

den Kartoffeln, in vielen Wurzeln, wie z. B. in den Wurzeln von *Arum maculatum*, *Bryonia alba*, *Colchicum autumnale*, den Wurzeln der *Orchis*-Arten u. s. f., so wie in den Samenlappen aller Dicotyledonen, namentlich aber in dem Perispermium der Monocotyledonen, wie Gräser (Getreidearten), ferner im Stamme mehrerer Monocotyledonen, besonders der Palmenarten (*Sago*), nie aber im Stamme und den Zweigen der Dicotyledonen findet.

Darstellung. Bei uns werden zur Darstellung des Stärkmehls im Grossen blos die Getreidearten (namentlich der Weizen) und die Kartoffeln benützt; die Darstellung selbst gründet sich auf die Unlöslichkeit des Stärkmehls in kaltem Wasser und auf seine eigenthümliche Organisation, vermöge welcher die Theilchen des Stärkmehls allein mit dem Wasser durch die Maschen eines Haarsiebes hindurchgehen.

Darstellung aus den Kartoffeln u. s. f.

Die wohl gereinigten und zerriebenen Kartoffeln werden auf einem Haarsieb, auf welches man ununterbrochen einen Strom von Wasser fliessen lässt, so lange geknetet, als das Wasser milchig (von suspendirtem Stärkmehl) abläuft. Man lässt das Stärkmehl sich setzen, giesst das überstehende Wasser ab, schüttet frisches auf, rührt das Stärkmehl auf, giesst das Wasser, nachdem das Stärkmehl von Neuem sich abgesetzt hat, wieder ab, und wiederholt diese Operation so oft, bis das abgesetzte Stärkmehl vollkommen weiss ist. — Auf ähnliche Weise wird aus der Wurzel von *Janipha Manihot*, die *Tapiocca*, aus der Wurzel von *Maranta arundinacea* und *Maranta indica* das in neueren Zeiten unter dem Namen *Arrowroot* in die Mode gekommene Stärkmehl, aus dem Mark, welches sich in dem hohlen Stamm mehrerer Pflanzen aus der Familie der Cycadeen und Palmen befindet, die *Sago* dargestellt. — Der aus der Wurzel der *Janipha Manihot* ausgepresste Saft ist sehr giftig; das giftige Princip wird aber leicht durch Kochen zerstört und sogar der

eingedampfte Saft selbst genossen. Das gut ausgewaschene Stärkmehl ist durchaus nicht giftig. Auch die ausgepresste Wurzel, ein Gemeng von Stärkmehl mit Pflanzenfaser, wird unter dem Namen *Mandiocca* ohne alle weitere Zubereitung genossen und ist das Hauptnahrungsmittel in manchen Gegenden Americas. — Die Sago erhält die Form, in welcher sie vorkommt, — es sind kleine, unregelmässig runde Körner — dadurch, dass man das halbtrockene Satzmehl durch ein Metallsieb reibt und entweder an der Sonne oder in einem Ofen trocknet.

Darstellung des Stärkmehls aus Getreidearten.

Am häufigsten benützt man dazu den gemeinen Weizen *Triticum vulgare* und den Dinkel, *Triticum Spelta*. Mehr im Kleinen stellt man auch aus dem Getreide das Stärkmehl auf ähnliche Weise, wie aus den Kartoffeln dar, indem man die Samen so lange in Wasser einweicht, bis bei dem Druck der Finger eine milchige Flüssigkeit abfließt, hierauf die Masse in Säcken knetet, oder unter Mühlsteinen so lange auspresst, als das Wassermilchig wird, durch öfteres Durchgiessen durch gröbere oder feinere Siebe die mit durchgegangenen Unreinigkeiten, Spelsen u. s. f. entfernt und das sich absetzende weisse Stärkmehl trocknet. — Bei der Darstellung im Grossen aber wird das Mehl durch sogenanntes *Sauerwasser*, welches man sich durch eine frühere Bereitung von Stärkmehl verschafft hat, in Gährung versetzt, wobei der in dem Mehl enthaltene Zucker so wie der grösste Theil des Klebers sich zersetzen, anfangs Alkohol und Kohlensäure, später Essigsäure gebildet wird, die den noch übrigen Kleber auflöst. Auf diese Weise wird der Kleber des Mehls theils zersetzt, wobei sich essigsaures Ammoniak bildet, theils gelöst und dadurch die Ausscheidung des Stärkmehls begünstigt. Die trübe Flüssigkeit, welche ausser Wasser, Essigsäure, Alkohol, essigsaures Ammoniak, phosphorsauren Kalk und Kleber enthält und die nun wieder ein Sauerwasser ist, fähig, neues Mehl

in Gährung zu versetzen, wird von dem abgesetzten Stärkmehl abgegossen. Das Stärkmehl enthält nun noch viel Kleie beigemengt; man rührt es mit Wasser an und entfernt die gröbste Kleie durch ein Sieb, durch welches blos das Stärkmehl mit der feineren Kleie hindurchgeht. Der Bodensatz wird wieder mit Wasser verdünnt: das schwerere Stärkmehl setzt sich zuerst ab und die leichtere Kleie sammelt sich auf der Oberfläche desselben. Man entfernt die oberen Schichten, rührt den Rückstand von Neuem mit Wasser an, und sieht durch ein feineres seidenes Sieb, durch welches blos das Stärkmehl hindurchgeht u. s. f.; zuletzt wird das Stärkmehl getrocknet.

Das aus Weizen dargestellte Stärkmehl enthält etwas Kleber beigemengt, von welchem es durch Behandlung entweder mit verdünnter kalter Kalilauge oder mit destillirtem Essig wenigstens grösstentheils befreit werden kann.

Eigenschaften des gemeinen Stärkmehls.

Das Stärkmehl erscheint in weissen, glänzenden, zwischen den Fingern knirschenden, zart anzufühlenden, in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslichen Körnchen. In warmem Wasser von 80° bis 100° löst es sich *dem Anschein nach* auf und bildet, je nach der relativen Menge von Wasser und Stärkmehl, einen mehr oder weniger durchscheinenden Schleim, der beim Erkalten zum *Kleister* geräth. Durch Kochen mit gewissen verdünnten Säuren namentlich Schwefelsäure, so wie durch Digestion mit Wasser und Kleber, wird es in Krümelzucker, durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxalsäure und in eine nicht krystallisirbare Säure (Wasserstoffoxalsäure) u. s. f. verwandelt, ohne dass eine Spur von Schleimsäure sich bildet. Es besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit Jod blau gefärbt zu werden. — Durch die angeführten Eigenschaften ist das gemeine Stärkmehl hinreichend charakterisirt.

Nach den mikroskopischen Untersuchungen von Raspail soll das Stärkmehl aus rundlichen isolirten Körnern bestehen, deren Form und Dimensionen veränderlich sind, nicht allein, wenn es aus verschiedenen Pflanzen abgeschieden, sondern wenn es aus derselben Pflanzenart erhalten wurde. Diese Körner nehmen mit dem Alter der Pflanze und dem Organ selbst, welches sie enthält, an Grösse zu, und verändern bisweilen mit der Grösse auch ihre Gestalt. Jedes Körnchen ist ein Bläschen, welches aus einer äusseren Hülle, die in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und den Säuren unlöslich ist, und aus einer im Wasser löslichen, von der Hülle umschlossenen Substanz besteht; das Innere des Bläschens selbst enthält aber ausserdem noch ein mehr oder weniger zusammengesetztes Zellgewebe. Bei der Einwirkung der Wärme, wenn das Stärkmehl mit Wasser gekocht wird, oder wenn Vitriolöl und nachher Wasser darauf gegossen wird, dehnen sich die Hüllen aus, platzen und entleeren eine Flüssigkeit, die nach Raspail im Wasser löslich ist und die Natur des Gummis hat. Das Stärkmehl selbst ist nach ihm in kaltem Wasser unlöslich, weil das Wasser durch die undurchdringbaren Hüllen nicht bis zu der im Wasser löslichen Substanz gelangen kann; in kochendem Wasser aber platzt das Bläschen, die gummiartige Substanz löst sich auf, und die Hüllen bleiben schweben. Ist ein Uebermaass von Wasser vorhanden, sind mithin die Hüllen in der Flüssigkeit dünn vertheilt, so senken sie sich auf den Boden des Gefässes herab; ist dagegen ein Uebermaass von Stärkmehl vorhanden, so bilden die Hüllen, die wenigstens ein zehnmal grösseres Volumen angenommen haben, indem sie sich pressen und mit ihren Enden an einander kleben, zitternde Schichten, welche die Flüssigkeit verdichten und sie opalisirend machen, und so entsteht nach ihm der Kleister.

Die Resultate der mikroskopischen Untersuchungen von Fritzsche stehen mit denen von Raspail im Widerspruch. Nach Fritzsche besteht das Kartoffelstärkmehl aus Körnern von der mannigfachsten Form und Grösse (von $\frac{5}{100}$ bis $\frac{1}{2}$ Lin. im Durchmesser), deren Normalform jedoch die eines von der Seite etwas zusammengedrückten Eies zu seyn scheint. In jedem Korn bemerkt man einen sphärischen Punkt, den man den Kern der Korner nennen kann, der

nie im Mittelpunkt des Kornes, sondern immer ausserhalb desselben, gewöhnlich an irgend einer Stelle seiner Längsaxe sich befindet und um welchen herum concentrische Ringe gelagert sind. Die ersten dieser Ringe umgeben den Kern gewöhnlich gleichförmig nach allen Seiten, die darauf folgenden aber dehnen sich nach einer Richtung mehr aus, wodurch die Eiform des Kornes entsteht. Jedes Korn besteht daher aus so viel concentrischen Lagen, als man Ringe an demselben beobachtet, und es wird auf die Weise gebildet, dass sich um den Kern herum allmählig die concentrischen Schichten ablagern, was daraus erhellt, dass bisweilen von mehreren Körnern jedes bis auf einen gewissen Punkt aus besonderen concentrischen Schichten besteht, und dann noch ausserdem alle von gemeinschaftlichen Lagen umgeben worden sind. Wäre daher Raspail's Annahme, dass jedes Korn aus einer Hülle und einer von dieser umschlossenen gummiartigen, im Wasser löslichen Masse bestehe, richtig, so müsste jeder einzelne Ring eine solche Hülle seyn. Dass aber die Stärkemehlkörner weder aus einer Haut und einer im Wasser löslichen Masse, noch aus mehreren hautartigen Schichten mit dazwischen liegender löslicher Substanz bestehen, sondern dass sie vielmehr aus einer homogenen Masse gebildet sind, welche sich in concentrischen Schichten ablagerte, hat Fritzsche unter Anderem auch durch die Beschaffenheit einer an einer Kartoffelpflanze noch hängenden alten Kartoffel, die man im Juni oder Juli untersucht, zu beweisen gesucht. Bei einer solchen findet man, dass der grösste Theil des Stärkemehls in der Mitte verschwunden ist, dass die noch vorhandenen Körner viel kleiner sind und ganz andere Formen haben, als in der reifen Kartoffel, und dass sich die Körner während des Wachstums der Pflanze allmählig von ihrer Oberfläche aus mehr oder weniger ungleichmässig aufgelöst haben, indem die noch vorhandenen Schichten sich nicht von einander trennen, sondern zusammenhängend bleiben, so lange man die Rudimente der Körner beobachten kann. Die verschiedenen Schichten, aus welchen ein Korn besteht, sind verschieden dicht, namentlich besitzt die äusserste Schicht eine ganz besonders grosse Dichtigkeit, worin der Grund der Unlöslichkeit des Stärkemehls in seinem gewöhnlichen Zustande in Wasser zu suchen ist. Wer-

den aber die innern Schichten durch das Zerreiben der Körner bloß gelegt und dadurch dem Wasser eine viel grössere Oberfläche dargeboten, so löst sich auch in kaltem Wasser etwas Stärkmehl auf, doch wird nur sehr wenig wirklich aufgelöst, das meiste wird bloß mechanisch in kleinen Flocken im Wasser vertheilt. — Wird Stärkmehl in Berührung mit Wasser erhitzt, so bilden sich zuerst Risse in der Gegend des Kernes, zugleich fängt der Kern an sich auszudehnen, und zwar nach dem Theile des Korns hin, wo die Schichten am dünnsten sind und den geringsten Widerstand leisten; hierauf scheint in der Richtung der Längensaxe des Korns ein grösserer Riss zu entstehen, welcher eine durch die dünnste Stelle der etwas breit gedrückten Körner ganz hindurchgehende Spalte bildet. Diese Spalte erscheint gewöhnlich zackig, und aus jeder der durch dieselbe gebildeten Zacken entsteht eine kugelförmige Aufreibung, indem nemlich bis jetzt noch die äusserste Schicht geschlossen bleibt. Sobald aber das Wasser den Siedpunkt erreicht hat, dehnt sich auch die äusserste Schicht so weit aus, dass die kugelförmigen Aufschwellungen verschwinden.

Während des Verlaufs dieser Veränderungen löst sich von den aufgelockerten inneren Schichten eine Menge sehr kleiner Flocken ab, von deren Gegenwart man sich leicht durch etwas Jodlösung überzeugt, indem die Flocken dadurch blau gefärbt und sichtbar werden. Die Flocken sind übrigens so fein, dass man die farblose Flüssigkeit, in der die durch Jod blau gefärbten Flocken schwimmen, ohne eine starke Vergrößerung leicht für eine blaue Auflösung halten könnte. Dass aber diese Flocken nicht durch Verbindung von im Wasser löslichen Stärkmehl mit Jod erst entstanden seyn können, erhellt daraus, dass wenn eine auf Umwegen zu erhaltende Auflösung von Stärkmehl in blossem Wasser mit Jod in Berührung kommt, eine im Wasser lösliche blaue Verbindung gebildet wird. Die unrichtige Annahme, dass die Stärkmehlkörner in ihrem Innern eine im Wasser lösliche Substanz enthalten, rührt nach Fritzsche zum Theil davon her, dass man die farblose Flüssigkeit, in welcher jene durch Jod blau gefärbten Flocken schwimmen, für eine blaue Auflösung gehalten hat. Fritzsche schliesst ferner aus seinen Untersuchungen, dass der kleine Kern der Stärkmehlkörner aus einer eigen-

thümlichen Substanz bestehen müsse, welche die Eigenschaft besitzt, durch erhöhte Temperatur bedeutend ausgedehnt zu werden, und durch Einwirkung von Säuren und Alkalien eine permanente Gasart zu bilden, die sowohl von einer Auflösung von Aetzkali, als auch von Weinsteinssäure, Essigsäure und Schwefelsäure vollkommen absorbirt wird.

Der bisher angeführte Bau der Stärkmehlkörner bezieht sich auf die von Kartoffeln. Die Stärkmehlkörner von anderen Pflanzen zeigen sich mehr oder weniger abweichend; theils sind die Körner mehr in die Länge gestreckt, wie die aus dem Rhizom von *Costus speciosus*, theils erscheint der Kern, statt sphärisch zu seyn, als ein langer, cylindrischer, sehr schmaler Strich, wie bei *Pisum sativum*, theils haben sich die meisten Schichten nur nach Einer Richtung um den Kern abgelagert und blos die ersten umgeben denselben von allen Seiten, wie beim Stärkmehl aus dem Rhizom von *Canna edulis* u. s. f.

Wird Stärkmehl mit einer hinreichenden Menge Wasser gekocht, so verwandelt es sich in einen mehr oder weniger dicken, durchsichtigen Schleim, der beim Erkalten zu dem sogenannten *Kleister* geseht. Nach der Annahme von Raspail platzen hiebei die Stärkmehlbläschen und entleeren die in ihnen enthaltene Flüssigkeit, welche sich nun im Wasser löst, während die Hüllen ungelöst bleiben. — Sofern man nun diese Ansicht durch die Untersuchungen von Fritzsche für widerlegt hält, so muss entweder angenommen werden, dass das Stärkmehl beim Sieden mit Wasser eine Veränderung erleide, wodurch es im Wasser löslich, d. h. in sogenanntes Amidin umgewandelt wird, oder man muss (was jedoch ganz unwahrscheinlich ist, worauf übrigens die Versuche von Fritzsche hinzuweisen scheinen) annehmen, dass die Löslichkeit des so behandelten Stärkmehls in Wasser nur scheinbar, und die Substanz blos in fein zertheilter Form suspendirt sey.

Diese im Wasser (scheinbar oder wirklich) gelöste Substanz ist in vielen Beziehungen interessant. Man giesst die Flüssigkeit, in welcher sie gelöst ist, vorsichtig von dem aus schnee-

weissen (nach Raspail von den Hüllen der Bläschen gebildeten) Flocken bestehenden Niederschlage ab. Sie wird durch Alkohol, durch concentrirte Säuren, durch Galläpfelaufguss, nicht aber durch Wärme zum Gerinnen gebracht, und, so wie der Niederschlag, durch Jod gebläut. Diese Eigenschaften verliert sie durch Eintrocknen bei mässiger Wärme nicht; getrocknet hat sie das Ansehen eines Gummis. — Man erhält diese Substanz auch bei nicht zu lange fortgesetzter Einwirkung verdünnter Säuren, namentlich verdünnter Schwefelsäure auf Stärkmehl, bei einer Temperatur von 85° bis 95° (wobei Raspail annimmt, dass die Säuren das Bersten der Bläschen und damit die Auflösung der in ihrem Innern enthaltenen Substanz begünstigen); bei längerer Einwirkung würde aber Umwandlung in Zucker erfolgen. Die filtrirte Flüssigkeit (das Ungelöste besteht nach Raspail aus unverändertem Stärkmehl und Hüllen der Bläschen) wird durch kalten Alkohol niedergeschlagen, der Niederschlag zuerst mit kaltem, zuletzt mit heissem Alkohol ausgewaschen, um jede Spur von Säure zu entfernen: die Substanz bleibt als ein weisses, unzusammenhängendes Pulver zurück, welches, in gelinder Wärme getrocknet, zu festen, farblosen, durchsichtigen Blättchen zusammengeht und sich mit grosser Leichtigkeit im Wasser löst.

Diese Substanz hat wegen ihrer merkwürdigen, von Biot und Persoz entdeckten Beziehungen zu polarisirtem Licht den Namen *Dextrin* erhalten. Diejenige Polarisation des Lichts, welche man die *kreisförmige* nennt, und welche unter den festen Körpern bis jetzt blos beim Quarz, aber bei vielen Flüssigkeiten beobachtet worden ist, besteht in Folgendem. Wenn ein durch seine Zurückwerfung von einem Spiegel polarisirter Lichtstrahl durch eine mit einer Flüssigkeit angefüllte Röhre geht, und man ihn durch einen mit dem Strahle rechte Winkel bildende Scheibe von Turmalin betrachtet, so findet man, dass in Beziehung auf die Richtung, welche der Strahl nehmen würde, wenn die Röhre von Flüssigkeit geleert wäre, er zur Rechten oder Linken abgelenkt wird. Die Grösse der Ablenkung, sey es zur Rechten oder zur Linken, hängt auch von der Höhe der Flüssigkeitssäule ab und nimmt mit dieser zu.

Das Dextrin nun besitzt die Eigenschaft, die Polarisations-

Ebene zur *Rechten* abzulenken, in einem höhern Grad als irgend eine bis jetzt bekannte organische Substanz. Seine wässrige Lösung wird von Alkohol und von basisch essigsaurem Blei gefällt, durch Jodauflösung, wenn es mittelst Schwefelsäure dargestellt worden ist, weinroth gefärbt, und sie erleidet in Berührung mit Hefe die geistige Gährung. Vom Gummi arabicum unterscheidet es sich dadurch, dass das Gummi arabicum, auf ähnliche Weise wie das Stärkmehl mit Schwefelsäure behandelt, eine Abweichung zur *Linken* bewirkt, und erst nach lange anhaltendem Kochen dieselbe constante Ablenkung nach der *Rechten* hervorbringt, wie das mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekochte Stärkmehl, welches letztere aber eine viel grössere Ablenkung zur Rechten bewirkt, wenn es *nur kurze Zeit* bis auf 90° bis 95° mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt wurde. Ausserdem unterscheidet sich das Dextrin dadurch vom eigentlichen Gummi, dass es mit Salpetersäure keine Schleimsäure liefert.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass das Dextrin nach der Hypothese von Raspail nichts anderes seyn würde als die im Wasser lösliche Substanz, welche im Innern der Stärkmehlbläschen enthalten ist, und welche diese entleeren, sey es nun dass sie durch heisses Wasser, oder durch Einwirkung von Säuren zum Bersten gebracht werden. Ist aber die Structur der Stärkmehlkörner wirklich so beschaffen, wie Fritzsche angibt, so ist das Dextrin als eine Substanz zu betrachten, welche aus einer anfangenden Zersetzung hervorgeht, die das Stärkmehl unter verschiedenen Umständen erleidet, und wobei es im Wasser löslich wird.

Das Dextrin wird nach Payen und Persoz auch durch Einwirkung einer andern organischen Substanz auf Stärkmehl gebildet, gerade so, wie wir gesehen haben, dass Stärkmehl durch Einwirkung sowohl von Säuren als von Kleber in Zucker verwandelt wird. Man zertheilt in $25-30^{\circ}$ warmem Wasser geschrotenes gutes Gersten-Luftmalz, erhöht die Temperatur auf 60° und rührt dann $\frac{1}{2}$ vom Gewicht des Wassers Stärkmehl hinein; die Menge des Malzes beträgt 6—10 proc. von der des Stärkmehls. Man erhält nun das Ganze 20 bis 30 Minuten lang bei 70° , wobei die Anfangs milchige und zähe Flüssigkeit all-

mäßig klar und flüssig wie Wasser wird. Dann wird die Temperatur auf 95 — 100° erhöht, die Flüssigkeit nach einiger Ruhe abgezogen, filtrirt, verdampft und der sich bildende Schaum abgenommen. Der Rückstand besteht 1) aus Dextrin, das in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser löslich ist und durch Jod gefärbt wird; 2) aus einer gummiartigen, in kaltem und heissem Wasser, auch in schwachem Alkohol löslichen, mit Jod sich nicht färbenden Substanz; 3) aus gährungsfähigem Zucker. Uebergießt man die ganze Masse mit kaltem Wasser, so lösen sich Gummi und Zucker, während das reine Dextrin ungelöst bleibt.

Die organische Substanz, welche hier die Bildung des Dextrins bewirkt, nennen Payen und Persoz *Diastase* (von *διαστάσις*, das Auseinanderstehen), indem sie, auf Raspail's Untersuchungen gestützt, annehmen, dass sie die Trennung der in den Bläschen enthaltenen löslichen Substanz von den Hüllen bewirke. Die Diastase findet sich nach ihnen in der Nähe der Keime der keimenden Gerste-, Hafer- und Weizenkörner, aber nicht in den Würzelchen, auch nicht in den Wurzeln der keimenden Kartoffeln, sondern nur in den Knollen, in der Umgebung ihres Insertionspunktes. Um die Diastase darzustellen, wird gekeimte Gerste mit kaltem Wasser macerirt, ausgepresst, die filtrirte Lösung bis 70° erhitzt, wieder filtrirt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol von dem noch damit verbundenen Rückstande stickstoffhaltiger Substanz befreit.

Die sogenannte Diastase scheint demnach nichts Anderes zu seyn, als ein durch die Keimung verändertes Stärkmehl, sie scheint sich vom Dextrin kaum zu unterscheiden, und wie das Dextrin, das zuerst sich bildende Zersetzungsproduct des Stärkmehls zu seyn, wenn dieses allmählig in Zucker sich verwandelt. Wirkt entweder Schwefelsäure oder Diastase *längere Zeit* auf Stärkmehl ein, so verwandelt sich dieses in Gummi und endlich in Zucker.

Kaltes Wasser zieht aus dem Kleister das veränderte (löslich gewordene) Stärkmehl mit Zurücklassung des unver-

veränderten aus; Alkohol schlägt sowohl das veränderte als das nicht veränderte nieder. Wird Stärkmehl mit Wasser auch sehr lange (4 Tage), unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, beim gewöhnlichen Luftdruck gekocht, so verwandelt es sich bloß in eine gummiartige Substanz, nicht aber in Zucker. Erhitzt man es dagegen im papinschen Digestor bis auf ungefähr 200° mit Wasser, so erhält man nach L. Gmelin neben etwas Krümelzucker viel braunen, bitterlich süßen Schleimzucker. Ebenso verwandelt sich der Stärkekleister sowohl an freier Luft (in welchem Fall das verdampfende Wasser zu ersetzen ist) als in verschlossenen Gefäßen, längere Zeit sich selbst überlassen, unter Bildung von Schimmel in Zucker, Gummi, Amidin u. s. f. — Zucker, und in der Regel noch vorher eine gummiartige Substanz, die entweder in warmem und kaltem Wasser leicht löslich ist und durch Jod nicht mehr blau gefärbt wird, oder bloß in warmem Wasser leicht löslich ist und durch Jod gebläut wird, und die im ersteren Fall mehr ein gewöhnliches Gummi, in letzterem das sogenannte Amidin und Dextrin darstellt, werden demnach aus Stärkmehl unter sehr verschiedenen Umständen gebildet, wenn dieses mit Wasser bis auf 200° erhitzt wird, wenn es in kochendem Wasser gelöst und in diesem Zustand sich selbst überlassen wird, wenn es mit verdünnten Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, wenn es endlich die Einwirkung des Klebers oder der Diastase erleidet. — An der Luft wird der Kleister sauer. Wird Stärkmehl etwas über 100° erhitzt, so nimmt es eine röthliche Farbe an und verwandelt sich in Amidin, bei stärkerem Erhitzen in Stärkegummi; Zuckerbildung findet hierbei nicht statt.

Von dem Verhalten des Stärkmehls zu Säuren ist bereits die Rede gewesen, namentlich wurde angeführt, dass Schwefelsäure dasselbe auflöst, zugleich aber verändert. Auch concentrirte Salzsäure löst das in Kleister verwandelte Stärkmehl auf.

Eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali in Wasser bildet, mit Stärkmehl zusammengerieben, eine durchsichtige, gallertartige, sowohl im Wasser als im Alkohol lösliche Verbindung, welche durch Säuren gefällt, und, mit vielem Wasser verdünnt, opalisirend wird. — Raspail glaubt, dass hierbei nur die auflösliche Substanz, nicht aber die Hüllen des Stärkmehls, gelöst werde, welche letztere vielmehr in der schweren Flüssigkeit bloß suspendirt seyn und deswegen gelöst scheinen, weil ihre lichtbrechende Kraft von der der Lösung nicht merklich verschieden sey. Werde aber die Lösung mit vielem Wasser verdünnt, und damit bloß die lichtbrechende Kraft der Lösung, nicht aber die der Hüllen verändert, so werde die Flüssigkeit durch das Sichtbarwerden der letzteren opalisirend. — Wird Stärkmehl mit kaustischem Kali und Wasser gekocht, so erhält man eine braune Flüssigkeit, das Stärkmehl ist also offenbar zersetzt. Beim gelinden Erhitzen von Stärkmehl mit Kali- oder Natronhydrat wird oxalsaures Alkali gebildet (vergl. S. 440.). Baryt- und Kalkwasser fällen das Stärkmehl aus seiner wässrigen Lösung in weissen Flocken.

Ein Hauptcharakter des Stärkmehls ist die blaue Verbindung, welche dasselbe mit *Jod* eingeht und welche sich bildet, wenn feuchtes Stärkmehl mit Jod zusammengerieben wird. Die Farbe der Verbindung ist röthlich, violett, oder indigblau, je nach der geringeren oder grösseren Menge von Jod, welche sie enthält. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich und verliert in feuchtem Zustand an der Luft alles Jod, welches mit den Wasserdämpfen weggeht; die Verbindung des unveränderten Stärkmehls mit Jod ist daher eine ganz lose. Alkalien entfärben sie durch Entziehung des Jods, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. f. durch Verwandlung des Jods in Jodwasserstoffsäure.

Das in Säuren gelöste und somit veränderte Stärkmehl dagegen bildet mit Jod eine bestimmte, innigere Verbindung von andern Eigenschaften als die so eben erwähnte; man

erhält sie nach Fritzsche auf folgende Weise. Kartoffelstärkmehl wird mit Wasser zu einem Kleister gekocht, und wenn dieser beinahe erkaltet ist, so viel concentrirte Salzsäure nach und nach zugesetzt, bis Alles aufgelöst ist, wobei man durch mässige Wärme die Auflösung beschleunigen kann. Man filtrirt, schlägt durch eine Auflösung von Jod in Alkohol nieder und wäscht den Niederschlag auf dem Filter so lange aus, bis das Abwaschwasser eine intensiv blaue Farbe hat. Man nimmt dann die Masse vom Filter und trocknet sie auf Glas unter einer Glocke mit Schwefelsäure, bis sie zerreiblich geworden ist. Dieses Jodstärkmehl stellt eine gummiartige, schwarzblaue, sehr glänzende Masse dar, die in kaltem Wasser ziemlich leicht mit schön blauer Farbe sich löst und aus dieser Lösung durch in nicht zu grosser Menge zugesetzten Alkohol (zu viel Alkohol würde die Verbindung zersetzen und Jod auflösen), so wie durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure unverändert niedergeschlagen wird, sofern sie sowohl in Alkohol als in verdünnten Säuren unlöslich ist. Wird die wässrige Lösung des Jodstärkmehls erhitzt, so verliert sie ihre blaue Farbe und nimmt eine ganz schwach gelbliche an, die jedoch beim Erkalten schnell wieder blau wird. Bei jedesmaligem Erhitzen entweicht aber Jod; die blaue Farbe, welche nach dem Erkalten wieder zum Vorschein kommt, wird immer blässer, und wenn man eine concentrirte Lösung erhitzt und die sich entwickelnden Dämpfe in Stärkemehllösung leitet, so färbt sich diese intensiv blau. Durch oft wiederholtes Erhitzen verliert die Flüssigkeit zuletzt die Farbe für immer, indem nach und nach alles Jod entweicht.

Eine ganz analoge orangegelbe Verbindung bildet das Stärkmehl mit *Brom*; man erhält sie auf dieselbe Weise, nemlich indem man eine Auflösung von Stärkmehl in Salzsäure durch eine Auflösung von Brom niederschlägt. Diese Verbindung ist noch weit leichter zersetzbar als das Jod-

Stärkmehl, sie lässt sich daher in trockenem Zustand gar nicht darstellen. — Mit *Chlor* scheint das Stärkmehl keine Verbindung einzugehen.

Als besondere, vom gemeinen Stärkmehl mehr oder weniger abweichende Arten von Stärkmehl hat man folgende unterschieden: *Amidin*, *Flechtenstärkmehl*, *Inulin*.

Amidin.

So hat *Saussure* die Substanz genannt, welche man erhält, wenn man an der Luft zersetzten Kleister durch kaltes Wasser vom Zucker und Gummi befreit, den Rückstand hierauf mit Wasser kocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt und abdampft. Hier scheint aber das *Amidin* bloß aus noch unzersetztem Stärkmehl, durch Kochen desselben mit Wasser zu entstehen. Man erhält daher diese Substanz nach *Caventou* einfacher auf die Weise, dass man Stärkmehlkleister mit kaltem Wasser auszieht und das wasserhelle Filtrat abdampft. Nach der Ansicht von *Raspail* ist das *Amidin* die in den Stärkmehlbläschen eingeschlossene lösliche Substanz. — Das Stärkmehl stellt in dem ersten Stadium seiner auf verschiedene Weise erfolgenden Zersetzung, z. B. wenn es mit Wasser gekocht, oder ohne Wasser etwas über 100° erhitzt wird, das *Amidin* dar. Daher besitzt das *Amidin* auch noch die Eigenschaft, mit Jod eine blaue Verbindung zu bilden, welche aber, wie wir bereits gesehen haben, im Wasser löslich ist. Auch ist das *Amidin* in kaltem Wasser schwierig löslich und unterscheidet sich dadurch von dem Product, welches bei weiter fortschreitender Zersetzung des Stärkmehls gebildet wird, und welches nicht bloß durch seine Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser, sondern auch dadurch, dass es durch Jod nicht gebläut wird, mehr mit dem gewöhnlichen Gummi übereinkommt. Man kann daher das *Amidin* definiren als eine gummiartige, in kaltem Wasser schwierig, in warmem sehr leicht sich lösende, mit Jod sich bläuende und mit Salpetersäure keine Schleimsäure erzeugende Substanz. Das *Amidin* ist eigentlich identisch mit dem Dextrin, nur dass letzteres, wenn es mittelst Schwefelsäure dargestellt wurde, durch Jodlösung nicht blau, sondern weinroth gefärbt wird.

*Flechtenstärkmehl.**Syn. Moosstärkmehl.*

Früher wurde diese Substanz den Schleimen beigezählt; Berzelius hat sie zuerst als eine Art des Stärkmehls aufgeführt. Die Eigenschaften jedoch, welche das Flechtenstärkmehl besitzt, wenn es auf die von Berzelius angegebene Weise dargestellt wird, kommen so wenig mit denen des gemeinen Stärkmehls überein, dass man im Zweifel bleibt, ob diese Substanz wirklich mit Recht dem Stärkmehl beigezählt werde. Nach Raspail sollen jedoch die Lichenen in der That ein wahres Stärkmehl enthalten, dessen Organisation bloß von der des gemeinen Stärkmehls etwas verschieden sey.

Das Moosstärkmehl findet sich im *Lichen islandicus* (isländischem Moos) und verschiedenen andern Lichenen.

Diese Lichenen geben zwar bei einer ähnlichen Behandlung wie diejenige ist, mittelst welcher man z. B. aus Kartoffeln Stärkmehl auszieht, kein Pulver, welches in seinen physischen Eigenschaften mit dem gemeinen Stärkmehl Aehnlichkeit hätte; taucht man aber die Auswüchse des isländischen Moores z. B. in eine Jodauflösung, so nehmen sie nach Raspail eine blaue oder violette Farbe an, die immer dunkler wird. Wasser, mit welchem das Moos anhaltend gekocht wird, löst einen Stoff auf, der durch Alkohol und alle die Reagenzien, welche die lösliche Substanz der Bläschen des gemeinen Stärkmehls (Amidin) niederschlagen, gefällt wird. Die Flüssigkeit selbst wird durch Jodauflösung gebläut, man bemerkt aber zwischen diesem Blau schon mit bloßem Auge sehr kleine Theilchen, welche weiß bleiben und die Flüssigkeit trübe und halb milchig machen, ungeachtet das Mikroskop keine Theile im Wasser sichtbar macht, die die entfernteste Aehnlichkeit mit den Hüllen des gemeinen Stärkmehls hätten. Diese weiß bleibenden Theilchen setzen sich nach 24 Stunden als eine weiße Schicht mit einem schwachen Stich ins Blaue ab, über welcher eine durchsichtige, reinblaue Flüssigkeit steht, die den auflöslichen Stoff des Stärkmehls enthält. Durch ein noch so lange fortgesetztes Kochen lässt sich aber dem Moos die Eigenschaft, durch Jod gebläut zu werden, nicht entziehen. — Aus

diesen Beobachtungen lässt sich nach Raspail auf die Verschiedenheit schliessen, welche zwischen gemeinem und Moosstärkmehl in Absicht auf Organisation statt findet. Bei dem gemeinen Stärkmehl lassen sich die Hüllen der Bläschen von einander und von dem Gewebe, in welchem sie sich erzeugt haben, trennen, beim Moosstärkmehl dagegen lassen sie sich nicht einmal durch Kochen trennen, sondern bleiben in diesem Gewebe eingeschlossen, daher dasselbe durch noch so langes Kochen die Eigenschaft, durch Jod mehr oder weniger violett gefärbt zu werden, nicht verliere. — Die im Wasser lösliche Substanz des Moosstärkmehls erhält man demnach ziemlich rein, wenn man das Moos mit Wasser kocht, die Flüssigkeit einige Tage an einem kühlen Ort stehen lässt, damit sich die weisse durch Jod nicht gefärbt werdende Substanz absetze, und sie dann filtrirt. Jedenfalls ist ihr aber etwas bittere Materie beigemengt.

Berzelius stellt 1 Th. isländisches Moos mit 18 Th. kaltem Wasser, in welchem $\frac{1}{8}$ des Mooses kohlen-saures Kali gelöst ist, 24 Stunden lang zusammen, giesst dann die Flüssigkeit ab, spült das Moos auf Leinwand, ohne zu pressen, mit kaltem Wasser ab, und behandelt es noch einmal auf die gleiche Weise mit Wasser und kohlen-saurem Kali, um allen Bitterstoff zu entfernen, der im Wasser, besonders kaltem, kaum, in Wasser aber, das kohlen-saures Kali gelöst hält, leicht löslich ist. Hierauf kocht er das Moos 2 Stunden lang mit 9 Th. Wasser, seigt kochend durch Leinwand, presst aus und trocknet die sich aus der klaren Flüssigkeit abscheidende undurchsichtige graue Gallerte. Man erhält auf diese Weise eine schwarze oder dunkelrothe, beinharte, spröde Substanz, die in kaltem Wasser zu einer weissen, undurchsichtigen, weichen, fast geschmacklosen Masse aufschwillt, ohne sich zu lösen, mit kochendem Wasser eine schleimige, nicht leimende Lösung bildet, die beim Erkalten gallertartig wird, und durch Jod grünbraun gefärbt wird, übrigens wie gemeines Stärkmehl, mit Salpetersäure Oxalsäure und keine Schleimsäure bildet, und durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in Zucker verwandelt wird. Raspail glaubt, dass das kohlen-saure Kali theils die bittere Substanz nicht ganz entferne, theils eine bedeutende Menge lösliches Stärkmehl mit fortnehme, theils sich durch Wasser

nachher nicht mehr ganz wegwaschen lasse und dann beim Kochen des Moooses mit Wasser zersetzend einwirke.

Inulin.

Syn. Helenin, Alantin, Dahlin.

Das Inulin ist eine dem gemeinen Stärkmehl zwar sehr ähnliche, jedoch von demselben in vielen Beziehungen, z. B. seinem Verhalten zu Wasser und zu Jod wesentlich abweichende Substanz.

Es soll sich nach Waltl blos in den Wurzeln vieler Syngenesisten finden; so hat man es in der Alantwurzel, in den Wurzelknollen der Dahlien, den Erdäpfeln (*Helianthus tuberosus*), der Cichorienwurzel u. s. f. wirklich gefunden.

Man verfährt bei seiner Darstellung aus *frischen* Wurzeln, wie bei der des gemeinen Stärkmehls aus Kartoffeln. Will sich das Inulin nicht absetzen, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, entfernt den gerinnenden Eiweissstoff und lässt erkalten. Aus *trockenen* Wurzeln erhält man es durch Auskochen mit Wasser, Abdampfen der heiss filtrirten Flüssigkeit bis zur Syrupdicke, wo es dann beim Erkalten niederfällt, und durch Auswaschen mit kaltem, Wiederauflösen in heissem Wasser u. s. f. gereinigt wird.

Eigenschaften. Das Inulin erscheint in der Form einer weissen, brüchigen Masse oder eines zarten weissen Pulvers. Geschmacklos, unlöslich oder sehr wenig löslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Wasser; die Lösung ist aber nicht kleisterartig, sondern dünnflüssig und *beim Erkalten fällt das Inulin wieder heraus*. Durch blosses gelindes Erhitzen für sich, so wie durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser wird es in Zucker verwandelt und erleidet, mit Hefe und Wasser gemengt, die geistige Gährung. Man könnte daher das Inulin, seines Mangels an Geschmack ungeachtet, mit demselben Recht als eine Art des gährungsfähigen Zuckers aufführen, mit welchem man es als eine Art des Stärkmehls aufführt. Nach der Angabe von Raspail soll auch das Inulin, wie das gemeine Stärkmehl, aus blasenartigen Organen bestehen, die nur viel kleiner seyen als die Bläschen der Kartoffelstärke und deren Hüllen sich in kochen-

dem Wasser tausendmal weniger ausdehnen als die des gemeinen Stärkmehls (??).

Das *holzartige Stärkmehl* Saussure's, die *stärkmehlartige Faser* Einhof's, das *Hordein* Proust's u. s. f., scheinen Nichts als Gemenge von Stärkmehltheilchen mit Holzfaser oder veränderter Faser, Kleber u. s. f. zu seyn.

Bis jetzt ist bloß das gemeine Stärkmehl analysirt worden; von seiner Zusammensetzung war S. 1164. die Rede.

Pflanzenfaser, Holzfaser.

Die bloß aus Zellen oder Gefäßen bestehende Holzfaser repräsentirt bei den Pflanzen das Knochengerüste der Thiere; sie hat sich aus gummiartigen Stoffen entwickelt, denen sie auch analog zusammengesetzt ist. Der Chemiker betrachtet als reine Holzfaser die Substanz, welche nach wiederholter Behandlung irgend eines Theils einer Pflanze mit allen möglichen Flüssigkeiten, welche von der Holzfaser verschiedene Stoffe aufzulösen vermögen, wie Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure, wässrigem Kali, selbst Chlor, zurückbleibt. Alle diese Substanzen greifen die Holzfaser nicht oder nur wenig an; durch *Kochen* mit *concentrirter* Kalilauge z. B. würde allerdings die Holzfaser verändert werden. — Den Namen Holzfaser hat diese Substanz desswegen erhalten, weil sie den Hauptbestandtheil (etwa 96 proc.) des Holzes ausmacht.

Die Holzfaser ist in reinem Zustand weiß, undurchsichtig, von faseriger Textur. Ihre äussere Beschaffenheit ist je nach der mehr oder weniger grösseren Innigkeit, mit welcher die einzelnen Fasern unter einander vereinigt sind, eine höchst verschiedene; diese Vereinigung ist eine sehr innige z. B. in den harten Holzarten, wie Guajak- und Eichenholz und in der harten Samenhülle der Steinfrüchte und Nüsse; eine viel weniger innige in dem biegsamen und zähen Gewebe des Flachses, Hanfs u. s. f., dessen Fasern leicht von einander trennbar sind; und in der biegsamen, zähen

und rauhen wolligen Faser der Baumwolle und der Samenwolle überhaupt sind diese Fasern schon von Natur getrennt.

Dass die Holzfaser in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, verdünnter Kalilauge u. s. f. unlöslich sey, ergibt sich aus der Art ihrer Darstellung. Sie ist geschmack- und geruchlos, schwerer als Wasser (spec. Gew. 1. 46—1. 53). Das Holz schwimmt zwar auf dem Wasser, dieses rührt aber von der in den Gefäßen befindlichen Luft her, welche das Gewebe desselben nach allen Richtungen durchziehen. Die Holzfaser ist in der Hitze nicht schmelzbar. Mit concentrirter Kalilauge gekocht löst sie sich unter Zersetzung vollständig zu einer braunen Flüssigkeit auf; Säuren schlagen daraus die in *Moder* verwandelte Holzfaser nieder. Wird sie mit Aetzkali bis zur Trockne verdampft und vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so bildet sich viel oxalsaures Kali. Durch Behandlung mit kaltem Vitriolöl wird sie in Gummi, durch erhitzte Salpetersäure in Oxalsäure u. s. f. verwandelt.

Die Holzfaser hält sich in trockner Luft, so wie unter Wasser, bei abgehaltener Luft, Jahrtausende, ohne sich merklich zu verändern. — Die Bretter, aus welchen die Säрге der ägyptischen Mumien verfertigt sind, haben noch ihre erste Härte und ihr erstes Ansehen, wenn sie mit einem sie schützenden Ueberzug versehen sind. Unter den Binden, womit die Mumien umwickelt sind, findet man zuweilen Bündel krautartiger Pflanzen, in welchen alle Theile, selbst das Stärkmehl mit allen seinen Kennzeichen in den Getreidearten, vollkommen erhalten sind; und doch haben solche Leichen oft ein Alter von 3000 Jahren. Die Pflanzen, die Baumstämme, welche aus Torfmooren herausgezogen werden, in welchen sie seit Jahrtausenden gelegen haben, sind noch ganz unverändert; auch ist die Dauer der Grundpfähle ein Zeuge der Unzerstörbarkeit des Holzes unter Wasser. Wirken aber auf Holz Feuchtigkeit, Luft und Licht zugleich ein, so wird es theils bei freiem Luftzutritt in eine braune, moderhaltende, theils bei sparsamem Luftzu-

tritt, in eine mehr weisse, phosphorescirende, morsche Materie zersetzt; dabei wird Sauerstoffgas absorbirt und in kohlen-saures Gas verwandelt.

Auf die in Berührung mit Wasser und Luft erfolgende Zersetzung der Holzfaser gründet sich die Bereitung des *Papiers*. Man lässt leinene, häfnene oder baumwollene Zeuge, mit Feuchtigkeit durchtränkt, in Haufen liegen, bis sie sich, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer weicheren Masse zersetzt haben; das Ganze wird dann durch Maschinerie in einen Brei verwandelt, den man mittelst eines sehr engen metallenen Drahtgitters, durch dessen Zwischenräume das Wasser sogleich ablaufen kann, zu Papier schöpft. Die breiartige Masse ist noch faserig genug, um beim Trocknen zusammenzuhafte, was man noch durch starkes Pressen unterstützt. Fast aus allen Arten der vegetabilischen Faser, aus Heu, Stroh, Sägespänen, so wie aus altem Papier selbst, lässt sich Papier bereiten. Auch thierische Faser, Wolle, Seide wird zur Bereitung von Fliesspapier u. s. f. benützt. — Von den Zersetzungsproducten des Holzes bei der trockenen Destillation wird später die Rede seyn.

Die interessanteste Eigenschaft der Holzfaser ist unstreitig die, dass sie mit Metalloxyden, wie Alaunerde, Eisenoxyd, so wie mit Farbstoffen theils für sich (wie mit Indigo), theils unter Vermittlung von Metalloxyden (die dann als sogenannte Beitzen wirken), sehr innige Verbindungen eingeht, worauf die Möglichkeit, die Faser mehr oder weniger dauerhaft zu färben, beruht. Die Holzfaser vermag sogar solche Oxyde ihren Verbindungen mit sehr starken Säuren, wie z. B. die Alaunerde der schwefelsauren Alaunerde zu entziehen.

Was die chemische Zusammensetzung der Holzfaser betrifft, so ersieht man aus den Analysen von Gay-Lussac und Thénard und besonders aus denen von Prout, dass man die Holzfaser, gerade wie den Zucker, das Stärkmehl, Gummi, als eine Verbindung von Kohle und Wasser betrachten kann, wofür auch ihre Verwandelbarkeit in Zucker spricht. Uebrigens ist das von diesen Chemikern unter-

suchte Holz nicht als *reine* Holzfaser zu betrachten, deren Darstellung kaum möglich seyn dürfte; desswegen möchte auch eine genaue atomistische Berechnung dieser Zusammensetzung von geringem Werth seyn.

Als Substanzen, die in vielen Beziehungen mit der Holzfaser übereinkommen, in andern aber von ihr abweichen, führt man gewöhnlich folgende auf.

Papier. Ist eine durch anfangende Fäulniß, wie es scheint, veränderte Holzfaser. Es soll mit Salpetersäure, ausser Oxalsäure auch Korksäure liefern, die bei ähnlicher Behandlung der Holzfaser nicht gebildet wird.

Medullin nennt John das mit Wasser und Alkohol ausgezogene Mark, welches sich in der Mitte des Stengels gewisser Pflanzen, z. B. des Hollunders und der Sonnenblume findet. Raspail betrachtet wohl mit Recht dieses Mark als einen Theil des Zellgewebes, das, um die Entwicklung anderer Organe zu begünstigen, durch die Vegetation erschöpft wurde, das Medullin also als eine höchst reine, bloß aus den Wänden der Zellen und Gefäße bestehende, Holzfaser.

Korkstoff (Suberin). Macht den Hauptbestandtheil des Korks aus, und wird auf ähnliche Weise, wie die Holzfaser, von den im Kork enthaltenen fremden Substanzen befreit. Unterscheidet sich von der Holzfaser 1) dadurch, dass er mit Salpetersäure neben Oxalsäure auch Korksäure liefert, 2) dass er sich durch Vitriolöl nicht in Gummi oder Zucker verwandeln lässt.

Raspail hält auch den Korkstoff für völlig identisch mit der Holzfaser und glaubt, dass die abweichenden Verhältnisse beider, namentlich was die Bildung der Korksäure betrifft, bloß davon herrühren, dass dem Korke die fremden Bestandtheile, Harze, Oele u. s. f. sich weit weniger vollständig entziehen lassen, als dem Holze. Für diese Ansicht hat er aber keine Beweise beigebracht, und sie wird durch Chevreul's Erfahrungen, der aus rohem Kork sehr nahe ebenso viel Korksäure durch Behandlung mit Salpetersäure erhielt, wie aus gereinigtem Korkstoff, der aus einer gleichen Menge rohen Korks durch Behandlung mit Wasser und Alkohol dargestellt worden war, höchst unwahrscheinlich gemacht.

Fungin hat man die in den Schwämmen die Stelle der Holz- faser vertretende Substanz genannt, welche beim Auspressen eines Schwamms, Ausziehen mit Wasser, Alkohol und verdünntem wässerigem Kali ungelöst zurückbleibt, und eine, in feuchtem Zustand fast ungefärbte, weiche, wenig elastische, in trockenem Zustand schwarze, harte, geschmacklose Masse darstellt. Von der Holzfaser unterscheidet sich das *Fungin* hauptsächlich durch seinen Stickstoffgehalt, daher es bei der trockenen Destillation Ammoniak liefert, so wie dadurch, dass es sich nach Schraeder durch Schwefelsäure nicht in Zucker verwandeln lässt. Ob diese Abweichungen etwa einer noch beige- mengten stickstoffhaltigen Substanz zugeschrieben werden müssen, ist nicht entschieden.

Pollenin hat man die Substanz genannt, welche nach der Ausziehung des Pollens der Staubbeutel verschiedener Pflanzen, z. B. des sogenannten Bärlappsamens durch Wasser, Alkohol und wässeriges Kali als ein gelbes, leichtes, zartes, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Alkohol, wässerigen Säuren und Alkalien unlösliches, leicht entzündliches Pulver zurückbleibt, und immer den Hauptbestandtheil des Pollens auszumachen scheint. Im feuchten Zustand der Luft ausgesetzt, fault das *Pollenin* unter Entwicklung eines Geruchs nach altem Käse. Bei der trockenen Destillation, so wie beim Erhitzen mit wässerigem Kali entwickelt es Ammoniak, auch bildet sich bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure, neben Oxalsäure u. s. f. künstliches Bitter.

Raspail hält das *Pollenin* für einen durch verschiedene fremdartige Stoffe, Harz, Oel u. s. f. mehr oder weniger unreinigten *Kleber*.

Moder.

Syn. Ulmin, Ulninsäure, Humus, Humussäure, Dammerde, Torfmaterie.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen eine nicht vollkommen verkohlte organische Substanz, namentlich Holzfaser, d. h. eine Substanz, in welcher der Kohlenstoff vorherrschend ist, so dass sie immer braun gefärbt er-

scheint. Als Charaktere dieser Substanz gibt man an, dass sie in kaltem und heissem Wasser wenig oder gar nicht löslich, in verdünnten Säuren ebenfalls unlöslich, dagegen in kohlensauren und besonders in kaustischen Alkalien löslich sey.

Die erste Veranlassung zur Unterscheidung dieser Substanz als einer eigenthümlichen hat die Untersuchung einer aus einer alten Ulme ausgeschwitzten, in Masse schwarzen, als Pulver braunen, glänzenden, harten, geschmacklosen Materie gegeben, welche, weil sie sich im Wasser löste und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt wurde, von Klaproth als eine dem Gummi verwandte Substanz unter dem Namen *Ulmin* aufgeführt wurde. Smithson zeigte jedoch, dass das *Ulmin* Klaproth's seine Löslichkeit in Wasser einem bedeutenden Kaligehalt verdanke. Da man später fand, dass sich bei der Einwirkung der Alkalien auf organische Substanzen, namentlich auf Holzfaser, beim Zutritt von Luft Moder erzeuge, so liess sich die Bildung von *Ulmin* in dem wässerigen Eiter der Geschwüre von Bäumen leicht aus der Zersetzung des essigsäuren Kalis erklären, welches in dem Saft der Bäume so häufig vorkommt.

Solche moderartige Substanzen erzeugen sich überhaupt bei verschiedenen Zersetzungsarten der Holzfaser und auch anderer organischer Substanzen, die aber alle darauf hinauszulaufen scheinen, dass der Holzfaser, welche man als eine Verbindung von Kohle und Wasser betrachten kann, die Elemente des Wassers einem grossen Theil nach entzogen werden, so dass die Menge des Kohlenstoffs vorherrschend wird. — Unsere bisherige Erfahrungen berechtigen jedoch nicht zur Behauptung, dass die Elemente des Wassers genau in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss entzogen werden: es ist möglich, dass von dem einen der Elemente, namentlich vom Wasserstoff, mehr hinwegkommt, als von dem andern. — So findet sich der Moder in der Dammerde, im

Torf; er bildet sich beim Erhitzen von Sägespänen mit kaustischem Kali und wenig Wasser; bei der trockenen Destillation des Holzes; bei der unvollkommenen Verbrennung desselben, daher sich auch im Russe Moder findet; bei der Auflösung des Gusseisens in Salpetersäure, indem der aus dem Gusseisen freiwerdende Kohlenstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff zu einer moderartigen Materie sich zu verbinden scheint.

Es lässt sich mit Grund annehmen, dass diese aus so verschiedenen Substanzen und auf so verschiedene Weisen zu erhaltende, und durch gar keine bestimmte Charaktere ausgezeichnete Substanz, ihrer Natur nach nicht immer identisch seyn könne, und in der That werden ihr auch sehr verschiedene Eigenschaften beigelegt. Ich will jedoch zuerst die Methoden angeben, deren man sich zu ihrer Darstellung bedient.

Man erhält den Moder aus Torf, vermodertem Holz u. s. f., indem man diese Substanzen mit wässrigem, reinem oder kohlenurem Kali auszieht und die alkalische Flüssigkeit durch nicht im Ueberschuss zugesetzte Säure zersetzt. Oder man erhitzt 1 Th. Holzfaser (Sägespäne, Papier oder Leinwand) in einem Silbertiegel unter beständigem Umrühren mit 1 Th. Kalihydrat und etwas Wasser, bis auf einmal die Masse weich wird und Auflösung unter Aufschäumen erfolgt; man entfernt dann sogleich den Tiegel vom Feuer, setzt Wasser zu, fällt aus der filtrirten Lösung den Moder durch Schwefelsäure oder Salzsäure, und wäscht aus.

Einige geben an, dass der Moder Lacmus röthe; sie betrachten ihn daher als eine Säure, woher der Name: *Humussäure*. Diese Eigenschaft, welche Veranlassung gegeben hat, dem Moder eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken, als er wohl in rein chemischer Hinsicht verdienen möchte, besitzt jedoch blos der durch Säuren gefällte Moder. Wenn man nach Berzelius Birkentheer mit Was-

ber auskocht, die Flüssigkeit abgiesst und den Rückstand in Alkohol löst und filtrirt, so bleibt auf dem Filter ein Moder zurück, der Lacmus nicht röthet; löst man diesen in wässerigem Kali auf und schlägt ihn durch Säure nieder, so erhält man einen Lacmus röthenden Moder. Man hat daher Ursache anzunehmen, dass der Moder die Eigenschaft, Lacmus zu röthen, bloß beigemengter Säure verdanke, die sich durch Wasser nicht wegwaschen lässt, da, wie Raspail bemerkt, der Moder, als eine sehr kohlenstoffreiche Substanz, eine grosse Neigung besitzen muss, fremde Körper in sich aufzunehmen und hartnäckig zurückzuhalten.

Nach völligem Austrocknen ist der Moder in kaltem und heissem Wasser unlöslich; frisch gefällter Moder dagegen löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser. — Raspail hält diese Auflöslichkeit bloß für eine scheinbare, für eine Suspension, wovon man sich nach ihm mit Hilfe des Mikroskops überzeugen kann. Ebenso beruht nach ihm die angebliche Löslichkeit des Moders in Alkohol auf einer blossen Täuschung. Dass der Moder wirklich isolirte Theilchen von Kohle enthalte, wie Raspail annimmt, würde durch die Angabe von Sprengel, nach welcher Chlor den Moder entfärben und einen harzähnlichen Körper erzeugen soll, widerlegt, da die Kohle durch Chlor nicht gebleicht wird; nach Einhof jedoch wird die wässrige Moderlösung von Chlor in hellbraunen Flocken gefällt.

Als einen der wichtigsten chemischen Charaktere des Moders führt man den an, dass er von kaustischem Kali und unter gewissen Umständen auch von kohlen-saurem Kali gelöst wird; das kaustische Alkali wird, wenn der Moder im Ueberschuss angewandt wird, davon so gesättigt, dass alle alkalische Reaction verschwindet. — Aber auch diese Angabe könnte auf einer blossen Täuschung beruhen. Nach Sprengel enthält das Moderkali nur 6.6 Kali auf 93.4 Moder. Der Moder würde also keine grosse Menge von Säure zu enthalten brauchen, um diese geringe Menge von Kali zu neutralisiren;

einen Theil dieser Säure könnte er von der ihn fallenden Säure aufgenommen haben, ein anderer Theil könnte bei der Einwirkung des Kalis auf die verkohlte organische Substanz (Moder) erzeugt worden seyn. Die Auflösung selbst, die dunkelbraun gefärbt ist, könnte möglicherweise eine blosse Suspension seyn, und der Moder aus derselben durch Säuren nicht eigentlich gefällt, sondern nur zum Gerinnen gebracht werden, d. h. seine Theilchen könnten durch die Säure blos grösseren Zusammenhalt erlangen. Hieraus würde sich auch erklären, warum die von dem durch Säure gefällten Moder abfiltrirte Flüssigkeit so lange farblos durch das Filter hindurchgeht, als sie freie Säure enthält, dann aber sich zu färben anfängt, weil nemlich die durch die Säure zum Gerinnen gebrachte Substanz im Verhältniss, als die Säure mit Wasser verdünnt wird, ihren Zusammenhalt verlieren würde, und die so blos gelegten kohligten Theilchen durch die Maschen des Filters hindurchgehen könnten.

Die übrigen angeblichen Verbindungen des Moders mit Salzbasen werden theils direct, theils durch Zersetzung des Moderkalis mit Salzen, welche jene Basen enthalten, dargestellt.

Moder, in feuchtem Zustand der Luft dargeboten, verwandelt nach Saussure das Sauerstoffgas in kohlen-saures Gas. Nachdem sich auf diese Weise kohlen-saures Gas gebildet hat, tritt der Moder, der vorher an Wasser nichts abgegeben hatte, eine braune Materie an diese Flüssigkeit ab, die beim Aussetzen an die Luft allmählig wieder, unter Aufnahme von Sauerstoff, in braunen Häuten sich ausscheidet.

Ich glaube hier nicht länger bei der Beschreibung der Eigenschaften verweilen zu dürfen, welche einer Substanz beigelegt wurden, die höchst wahrscheinlich nur als ein Gemenge verschiedener, mehr oder weniger veränderter Substanzen, und nicht als eine unmittelbare, ihrer Natur nach immer identische organische Verbindung zu betrachten seyn dürfte. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass z. B. der aus der Dammerde dargestellte Moder, der Moder, den man durch

durch Kochen von kaustischem Kali mit Sägespänen, oder durch Behandlung von Holz, Alkohol u. s. f. mit Schwefelsäure erhält, nicht eine und dieselbe Substanz seyn werde, ja es werden die moderartigen Substanzen, die man durch die gleiche Operation, z. B. bei der Einwirkung von Kali auf Holz erhält, ihrer Natur nach verschieden seyn, je nachdem diese Einwirkung kürzere oder längere Zeit, bei niedererer oder höherer Temperatur statt gefunden hatte.

Wenn nun aber, aus den angeführten Gründen, die mit dem Namen Moder bezeichnete Substanz für die Chemie als Wissenschaft wenig Interesse darbietet, so darf auf der andern Seite nicht unerwähnt gelassen werden, dass sie für die Oekonomie der Pflanzenwelt von dem höchsten Interesse ist. Diese mehr oder weniger verkohlten (moderartigen) Substanzen sind nemlich die allgemeine Form, in welcher die den Pflanzen zu ihrem Wachsthum erforderliche Nahrung dargeboten wird. Die Fruchtbarkeit eines Bodens beruht, bei übrigens gleichen Umständen, auf seiner Reichhaltigkeit an Humus (Moder). Daher die Nothwendigkeit, die Felder zu düngen, weil die Pflanzen, wenn sie, wie es gewöhnlich geschieht, von den Feldern weggenommen werden, den darin enthaltenen nährenden Humus allmählig ganz verzehren. Die Erfahrung zeigt, dass die Wirksamkeit des Humus sehr verschieden ist, je nachdem er sich aus verschiedenartigen Substanzen erzeugt hat, dass z. B. der aus thierischen Substanzen gebildete im Allgemeinen viel wirksamer ist als der aus vegetabilischen, namentlich der aus Holzfaser, Stroh u. s. f. Die Erfahrung lehrt ferner, dass in einem Boden, der sogenannten sauren Humus enthält — und ein solcher findet sich gewöhnlich in Moor- und Sumpfgewässern — nur wenige Pflanzen gedeihen, dass dagegen ein solcher Boden durch Zusatz von Salzbasen — Kalk, Asche — fruchtbar gemacht werden kann. Einhof und Pontin fanden, dass ein solcher saurer Humus seine sau-

ren Eigenschaften einem Gehalt an freier Essigsäure und Phosphorsäure verdankt, während Sprengel behauptet, dass die saure Reaction und die damit verbundene Unfruchtbarkeit von der sauren Humussäure selbst, und also blos vom Mangel an Salzbasen herrühre; diese letztere Meinung ist jedoch nach dem oben Angeführten sehr unwahrscheinlich.

—————

Quellsäure (acidum crenicum, von κρηνη Quell), und Quellsatzsäure (acidum apocrenicum).

An den Moder (Humussäure) reihen sich durch die analoge Entstehungsweise zwei Säuren an, welche Berzelius *Quellsäure* und *Quellsatzsäure* genannt hat. Sie stammen von zerstörten organischen Stoffen, finden sich in zu Pulver zerfallenem Holz und in der Erde, so wie in mehreren Mineralwassern, in denen sie das zu seyn scheinen, was man *Extractivstoff des Wassers* zu nennen pflegte; und vielleicht bedingen sie, namentlich die Quellsatzsäure, wenigstens theilweise, die saure Reaction des Moders. Auch scheinen mit diesen Säuren die durch die Behandlung von Moder, Holzkohle, Roheisen u. u. f. mit Salpetersäure erzeugten Säuren identisch oder ihnen doch sehr ähnlich zu seyn.

Aus dem Ocker, welcher aus dem Wasser der Porlaquelle in Ostgothland niederfällt, stellte Berzelius beide Säuren auf folgende Weise dar.

Der Ocker wird so lange mit wässrigem kaustischem Kali gekocht, bis er das flockige Ansehen des frisch gefällten Eisenoxydhydrats angenommen hat. Man filtrirt dann, sättigt die durchgegangene dunkelbraune Flüssigkeit mit in geringem Ueberschuss zugesetzter Essigsäure, und fügt hierauf so lange wässriges essigsäures Kupferoxyd zu, als der sich bildende Niederschlag braun ist oder doch nach wenigen Augenblicken braun wird. Dieser Niederschlag ist *quellsatzsaures* Kupferoxyd, das in verdünnter Essigsäure unlöslich ist und aus welchem die Quellsatzsäure durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff unter denselben Vorsichtsmaßregeln erhalten wird, welche bei

der nun zu beschreibenden Zersetzung des quellsauren Kupferoxyds beobachtet werden müssen.

Die von dem quellsatzsauren Kupferoxyd abfiltrirte, von Essigsäure etwas saure Flüssigkeit wird mit einer neuen Menge von wässerigem essigsauerm Kupferoxyd versetzt, wodurch ein grauweisser, ins Grüne sich ziehender Niederschlag von *quellsauerm* Kupferoxyd gebildet wird. Man setzt einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu und digerirt hierauf das Gemische einige Stunden lang bei $+ 60^{\circ}$ bis 80° , worauf noch mehr quellsaures Kupferoxyd sich absetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in möglichst wenig Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Wenn eine grössere Wassermenge zugesetzt wird, so erhält man eine braune Masse, die durchs Filter geht, sich auch für sich nicht klärt, sondern nur wenn sie abgedampft wird, wodurch aber die Auflösung kupferhaltig wird. Die abfiltrirte dunkelgelbe wässrige Lösung der Quellsäure wird im luftleeren Raum zur Trockene verduunstet, hierauf durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol von einem beigemengten quellsauren Salz (gewöhnlich quellsaurer Kalk) befreit und durch Verdampfen des Alkohols im luftleeren Raum die Quellsäure als eine braune, firnissartige, harte Masse erhalten. Die von etwas Quellsatzsäure herrührende braune Farbe wird dadurch entfernt, dass man die Säure in Wasser löst und zu der Lösung in kleinen Antheilen und so lange wässeriges essigsaueres Bleioxyd zusetzt, als der anfänglich weisse Niederschlag nach einer Weile braungelb wird. Sobald dieses nicht mehr geschieht, filtrirt man die Flüssigkeit ab und schlägt die Quellsäure durch basisch essigsaueres Blei nieder. Der weisse, schwach ins Gelbe sich ziehende Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft und so die Quellsäure möglichst rein erhalten.

Eigenschaften der Quellsäure. Die Quellsäure erscheint, so wie sie durch Abdampfen ihrer wässerigen Lösung erhalten wird, als eine harte, durchsichtige, schwachgelbe, nicht im Geringsten krystallinische Masse, die beim Austrocknen stärker gelb gefärbt und undurchsichtig wird, und in allen Richtungen zerspringt. Sie ist geruchlos, schmeckt anfangs sauer, hinten-

nach rein zusammenziehend, in wässriger Lösung schmeckt sie jedoch nicht sauer, sondern blos zusammenziehend; sie löst sich sowohl in Wasser als in wässrigem und wasserfreiem Alkohol und röthet stark Lacmus. Beim Zutritt der Luft wird sie allmählig zersetzt, dunkler gefärbt und in Quellsatzsäure verwandelt. Mit den eigentlichen Alkalien bildet sie vollkommen neutrale, nicht krystallisirbare, im Wasser lösliche Salze, die zu braunen extractartigen Massen eintrocknen, in wasserfreiem Alkohol ganz unlöslich sind, und bei der trockenen Destillation kohlen-saures Ammoniak liefern, woraus sich ergibt, dass die Quellsäure Stickstoff enthält. Auch ihre Verbindungen mit den alkalischen Erden krystallisiren nicht, sind neutral, und, jedoch schwierig, im Wasser löslich; sie trocknen zu einer firnissartigen Masse ein. Ueberhaupt gibt es kein krystallisirbares quellsaures Salz. Die Quellsäure fällt das essigsaure Bleioxyd mit weisser oder weissgelber, das essigsaure Kupferoxyd mit grünlichweisser Farbe. Mit Eisenoxydul gibt sie ein lösliches Salz, fällt aber das Eisenoxyd, selbst aus dessen neutralem schwefelsaurem Salz.

Eigenschaften der Quellsatzsäure. Farbe braun, Geschmack zusammenziehend, nicht sauer, röthet aber Lacmus. Löst sich, jedoch schwierig, in Wasser und in wasserfreiem Alkohol. Verbindet sich mit Quellsäure und wird dadurch im Wasser löslicher; aus dieser mit Alkali gesättigten Verbindung lässt sie sich durch Digestion mit Alaunerdehydrat vollständig ausfällen, so dass dann die Flüssigkeit blos quellsaures Alkali enthält und nur gelb gefärbt erscheint. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure und Salmiak in dunkelbraunen, beim Auswaschen sich wieder auflösenden Flocken gefällt. Mit den Alkalien bildet sie schwarzbraune, neutrale, einem eingetrockneten Pflanzenextract ähnliche, in Alkohol, selbst in wasserhaltigem, unlösliche Salze. Die quellsatzsauren alkalischen Erden sind viel schwerlöslicher als die entsprechenden quellsauren Salze. Mit Eisenoxydul bildet die Quellsatzsäure ein lösliches, mit Eisenoxyd ein unlösliches Salz. Bei der trockenen Destillation liefern auch die quellsatzsauren (wie die quellsauren) Salze Ammoniak.

Die Quellsatzsäure verhält sich im Allgemeinen zu der Quellsäure, wie ein Extractabsatz (apothema) zum Extract (vergl. S. 1133.).

Geistige Gährung.

Wir gehen nun, nachdem wir den gährungsfähigen Zucker und die demselben mehr oder weniger verwandten Substanzen, welche sich wenigstens grösstentheils in gährungsfähigen Zucker metamorphosiren lassen, betrachtet haben, zu der Betrachtung der geistigen Gährung selbst, der Bedingungen, unter welchen sie erfolgt, und der Erscheinungen, welche sie begleiten, über.

Es ist oben (S. 1160. 1164.) ausführlich gezeigt worden, dass man den gemeinen Zucker als eine Verbindung von Aether, Kohlensäure und Wasser, den krümlichen Zucker als eine Verbindung von Alkohol, Kohlensäure und Wasser betrachten kann, dass daher, da bei der Gährung dieser beiden Zuckerarten Alkohol und Kohlensäure zum Vorschein kommt, der gemeine Zucker bei seiner Gährung Wasser oder vielmehr die Elemente desselben aus der Flüssigkeit aufnehmen muss, damit der Aether, der zunächst aus seiner Zersetzung hervorgehen würde, sich in Alkohol verwandeln kann (sofern das Wasser, welches der gemeine Zucker enthält, zur Verwandlung des Aethers in Alkohol nicht hinreicht), während umgekehrt der krümliche Zucker bei seiner Gährung sich einer gewissen Menge von Sauerstoff und Wasserstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss zu entledigen und an die Flüssigkeit abzugeben hat.

Hierbei geht man jedoch von der durchaus noch nicht hinreichend erwiesenen Voraussetzung aus, dass der Alkohol und die Kohlensäure, welche bei der Gährung des Zuckers gebildet werden, blos allein aus den Elementen des Zuckers sich bilden, und dass der Körper, welcher die Gährung einleitet (Ferment), gar nichts zu der Bildung derselben beitrage. In der That, wenn man nicht im Voraus wüss-

te, dass bei der Gährung des Zuckers Alkohol und Kohlensäure gebildet wird, so würde die Kenntniss von der Zusammensetzung des Zuckers, des Alkohols und der Kohlensäure an sich, gerade keine besondere Veranlassung zu der Vermuthung geben, dass man den Zucker in Alkohol und Kohlensäure werde zersetzen können. Mit gleicher Wahrscheinlichkeit wenigstens würde eine analoge Zersetzung von andern Substanzen erwartet werden dürfen, bei welchen sie doch nicht erfolgt; das Gummi z. B. hat dieselbe Zusammensetzung, wie der gemeine Zucker und doch lässt es sich nicht in Alkohol und Kohlensäure zersetzen; das Stärkmehl und die Milchsäure sind so zusammengesetzt, dass sie sich in Aether und Kohlensäure, oder also, durch Aufnahme von Wasser, in Alkohol und Kohlensäure zersetzen könnten; die Essigsäure könnte sich vermöge ihrer elementaren Zusammensetzung in Alkohol und Kohlenoxydgas zersetzen, und zwar würden, wenn diese Zersetzung wirklich erfolgte, 2 At. Essigsäure 1 At. Alkohol und 4 At. Kohlenoxydgas bilden u. s. f. Von allem diesem erfolgt aber Nichts, und man ist dadurch, dass man nachgewiesen hat, der gemeine Zucker könne als Aether + Kohlensäure + Wasser, der Krümelzucker als Alkohol + Kohlensäure + Wasser betrachtet werden, in der Theorie der geistigen Gährung selbst nicht viel weiter gekommen.

Mit dem Worte *Gährung* bezeichnete man ursprünglich solche Selbstentmischungen organischer Verbindungen, welche mit einer bedeutenden Entwicklung von Gasen verbunden sind, also namentlich die geistige Gährung, wobei sich eine Menge kohlen-saures Gas entwickelt, auch die Essig-gährung, die gleichfalls gewöhnlich (obgleich, wie wir später sehen werden, nicht nothwendig) von einer Entwicklung von kohlen-saurem Gas begleitet ist, so wie die faulige Gährung, bei welcher sich eine Menge übelriechender Gasarten entwickelt. Wollte man aber *jede* Selbstentmischung

mit dem Namen Gährung bezeichnen, so würde es fast eben so viele Arten von Gährung geben, als es organische Verbindungen gibt, da eine jede auf eine eigenthümliche Weise sich zersetzt; ausserdem müsste man die verschiedenen Perioden der Selbstentmischung unterscheiden, indem z. B. eine süsse Flüssigkeit zuerst in die geistige, dann in die saure Gährung übergeht und zuletzt auch die erzeugte Essigsäure unter Bildung eines Schleims zersetzt wird.

Die merkwürdigsten Arten von Selbstentmischung (Gährung) sind diejenigen, bei welchen aus einer organischen Verbindung neue, ausgezeichnete, organische Verbindungen hervorgehen. Daher hat man von jeher der geistigen Gährung, bei welcher aus Zucker Alkohol gebildet wird, und der sauren Gährung, bei welcher aus Alkohol Essigsäure entsteht, die grösste Aufmerksamkeit geschenkt. Hieher gehört aber auch die *Zuckergährung*, welche sich einstellt, wenn Stärkmehl theils in Berührung mit Kleber, theils für sich als Stärkekleister, sich zersetzt, und da bei dieser Selbstentmischung des Stärkmehls Gummi gebildet wird, so dürfte auch eine *Gummigährung* unterschieden werden.

Man wird sich vielleicht später veranlasst finden, noch mehrere Arten von Gährung zu unterscheiden, die hieher gehören; so ist es z. B. nicht unwahrscheinlich, dass es eine Mannazuckergährung gibt (vergl. S. 1171.) u. s. f.

Bedingungen der geistigen Gährung.

Zur geistigen Gährung wird wesentlich erfordert:

- 1) Gegenwart eines gährungsfähigen Zuckers oder des Inulins (vergl. S. 1197.);
- 2) Gegenwart von Wasser;
- 3) Ein gewisser Grad von Wärme;
- 4) Gegenwart eines die Gährung einleitenden Stoffes (Ferment).

1) *Zucker.*

Es scheint, dass der Zucker die einzige der geistigen Gährung fähige Substanz sey. Zwar lassen sich auch andere organische Substanzen, namentlich Stärkmehl und Inulin in geistige Gährung versetzen, aber es ist ziemlich wahrscheinlich, dass sie immer vorher in Zucker verwandelt werden, ehe sie die geistige Gährung erleiden. Der Zucker ist also entweder schon gebildet (Traubensaft), oder erzeugt er sich erst, hauptsächlich bei der Einwirkung des Klebers und der Diastase (S. 1190.) auf Stärkmehl (Bier und Fruchtbrandwein).

2) *Wasser.*

Ohne Wasser erfolgt die geistige Gährung nicht; bei zu wenig Wasser, wenn namentlich weniger als 4 Th. Wasser auf 1 Th. Zucker genommen werden, ist die Gährung unvollständig, weil der starke Alkohol, welcher sich erzeugt, die Gährungskraft des Ferments zerstört, bevor aller Zucker sich zersetzt hat. Bei zu viel Wasser geht die geistige Gährung ungleichförmig und langsam vor sich und leicht in die saure Gährung über.

3) *Wärme.*

Bei zu niederer Temperatur (unter $+10^{\circ}$) geht die Gährung langsam oder gar nicht von statten; eine zu hohe dagegen hebt die Gährungskraft des Ferments auf. Die Gränzen der für die Gährung tauglichen Temperatur sind $+10^{\circ}$ und $+30^{\circ}$; eine Temperatur von $+22^{\circ}$ bis $+26^{\circ}$ scheint die angemessenste. — Daher geht in Kellern die Gährung bei grossen Massen von Flüssigkeit besser als bei kleinen vor sich, weil erstere die durch die Gährung erhaltene höhere Temperatur länger beibehalten.

4) *Ferment.*

Reines Zuckerwasser gährt nicht, erleidet überhaupt auch an der Luft, wenigstens im Schatten, keine Veränderung; die Gährung stellt sich erst ein, wenn Ferment zugesetzt wird. Man sollte erwarten, dass ein Körper, der eine so merkwürdige Zersetzung im Zuckerwasser hervorzubringen vermag, eine chemisch wohl charakterisirte Substanz seyn werde. Dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall, vielmehr gibt es wohl nicht leicht eine Substanz, die weniger durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet wäre, als das sogenannte Ferment; es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass die als Ferment wirkenden organischen Substanzen in Absicht auf chemische Zusammensetzung ziemlich verschieden sind und nur darin mit einander übereinkommen, dass sie sämmtlich Stickstoff enthalten und sich leicht zersetzen, namentlich in Berührung mit Wasser leicht faulen, und in ihre eigene Zersetzung den Zucker gleichsam mit hineinreissen, so dass sich dieser in Alkohol und Kohlensäure zersetzt.

Wenn aber gleich verschiedene stickstoffhaltige Substanzen, wie thierischer Leim, thierischer Eiweissstoff, thierischer Faserstoff, Harn u. s. f. fähig sind, als Ferment zu wirken, so ist doch der vegetabilische Kleber die zur Bildung von Ferment geeignetste Materie, und man bedient sich in der Praxis nie solcher aus dem Thierreich stammender Substanzen, wenn man den Zucker in die geistige Gährung zu versetzen beabsichtigt. Die Betrachtung des Klebers wird daher hier am schicklichsten eine Stelle finden, zumal da diese Substanz nicht allein bei der Einleitung der geistigen Gährung, sondern auch bei der Bildung des zur geistigen Gährung erforderlichen Zuckers eine so wichtige Rolle spielt.

Kleber.

Synon. Gluten; Pflanzenleim; Pflanzencolla; Gemenge von Gliadin und Zymom (Taddei); Gemenge von Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss, etwas Kleie, Stärkmehl und schleimiger Materie (Berzelius).

Beccaria stellte zuerst aus dem Weizenmehl den Kleber dar, der nachher von Einhof, Taddei und Berzelius als ein Gemenge verschiedener Substanzen betrachtet wurde. Der Kleber findet sich blos im Pflanzenreich, vorzüglich in den Getreidearten. Ausserdem enthalten die meisten Pflanzentheile einen mit dem Kleber identischen oder doch demselben sehr analogen Stoff, so die Hülsenfrüchte, Erbsen, Bohnen u. s. f. (*Legumin*); die emulsiven Samen, wie Mandeln, Haselnüsse, Wallnüsse, Ricinussamen u. a. (*Emulsin*); die Obstarten, wie Trauben, Aepfel, Birnen u. s. f.

Man stellt den Kleber gewöhnlich aus Weizenmehl dar, indem man dieses mit Wasser zu einem Teig anmacht, den man in ein Leintuch einbindet und unter Wasser so lange knetet, als dieses milchig wird. Die so dargestellte Substanz hat von ihrer klebenden Eigenschaft ursprünglich den Namen *Kleber* erhalten, den wir derselben auch lassen wollen.

Dieser Kleber besitzt folgende Eigenschaften. Er ist in feuchtem Zustand schmutzigweiss, mehr oder weniger zähe, oft in lange Fäden ziehbar (der Weizenkleber ist viel zäher, als der Kleber aus Roggen), etwas elastisch, klebrig, geschmacklos, von spermatischem Geruch. Löst sich, mit kaltem Wasser geknetet, in sehr geringer Menge in demselben auf. Beim Trocknen verliert der Kleber ungefähr 0.37 Wasser, wird bräunlichgrau, durchscheinend, hart, spröde, geruchlos, erweicht sich aber allmählig wieder mit Wasser. Mit Wasser gekocht, verliert der Kleber seine leimende Eigenschaft, Ausdehnbarkeit und einen Theil seiner Elasticität;

er wird dabei etwas fester. Auch der in kaltem Wasser gelöste Kleber gerinnt schon bei 62° und scheidet sich in gelben Flocken aus. Bei der trockenen Destillation liefert der Kleber die Producte stickstoffhaltiger Substanzen, namentlich Blausäure und kohlen-saures Ammoniak; an der Luft erhitzt schmilzt er unvollkommen, entwickelt den Geruch nach angebrannten Federn und entflammt sich. Essigsäure, besonders concentrirte, löst den Kleber in bedeutender Menge zu einer trüben Flüssigkeit auf, aus welcher er durch Alkalien unverändert niedergeschlagen wird. Auch erhitzte Salzsäure löst ihn zu einer bläulichgrauen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Zusatz von Wasser graue Flocken niederfallen. Erhitztes Vitriolöl färbt ihn violett, zuletzt schwarz, es wird ein brennbares Gas entwickelt und Essigsäure nebst Ammoniak erzeugt. Erhitzte wässerige Alkalien lösen den Kleber zu einer trüben Flüssigkeit auf, aus welcher durch Säuren ein nicht mehr elastischer Kleber gefällt wird. Frischer Kleber zersetzt sich unter Wasser: er schwillt beträchtlich auf, es entwickelt sich kohlen-saures Gas und reines Wasserstoffgas, er erweicht sich, wird anfangs sauer, später entwickelt sich ein unerträglich stinkender Geruch, das Wasser enthält eine Menge phosphorsaures und essigsaures Ammoniak, kohlen-saures Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Käsoxyd und eine stickstoffhaltige, gummiartige Substanz. In einer gewissen Periode der Zersetzung zeigt der Kleber Geruch und Geschmack des Käses. — Auch gibt gegohrener Kleber einen sehr guten Firniss, wenn man ihn mit wenig Alkohol anreibt und dann mehr Alkohol zusetzt, in welchem er sich in diesem Zustand theilweise löst; man kann ihn dann zum Kitten z. B. des Porzellans, für sich oder mit etwas gebranntem Kalk gemischt, anwenden. — Frischer Kleber, mit Quecksilberoxyd oder Sublimat gemengt, wird, unter Verlust seines Wassers, hart, und ist dann nicht mehr der Fäulniss unter Wasser fähig.

Das merkwürdigste Verhalten des Klebers ist sein Einfluss auf die Zuckerbildung aus Stärkmehl. Zwar erzeugt sich aus Stärkebrei (Kleister) ohne Anwesenheit von Kleber, Zucker, offenbar wird aber diese Zuckerbildung durch den Kleber in hohem Grade beschleunigt, und es ist hierbei derjenige Kleber, welcher beim Keimen des Getreides, wobei dieses Sauerstoffgas verschluckt und kohlen-saures Gas erzeugt, einige Veränderung erlitten hat, wirksamer, als der aus ungekeimtem Getreide dargestellte. Schon während des Keimens wird ein Theil Stärkmehl in Zucker verwandelt. Werden 2 Th. Kartoffelstärke mit 4 Th. kaltem Wasser angerührt, dann in 20 Th. heissem Wasser gelöst und mit 1 Th. getrocknetem und gepulvertem Weizenkleber bei 50° bis 75° 8 Stunden lang digerirt, so zeigt sich das Gemische, welches schon nach 2 Stunden die Kleisterconsistenz verloren hat, zuletzt dünnflüssig, wasserhell, süß und ein wenig sauer und enthält Zucker und Gummi. Der Kleber scheint zwar wenig verändert, ist jedoch sauer geworden, und kaum mehr im Stande, mit frischem Stärkmehl etwas Zucker zu erzeugen. Ein Gemisch aus 1 Th. Gerstenmalz, (welches einen durch das Keimen veränderten Kleber enthält), 2 Th. Stärkmehl und 4 Th. kaltem Wasser, wozu 14 Th. kochendes Wasser gefügt werden, verwandelt sich an einem warmen Ort schon nach 1 Stunde in eine süße Flüssigkeit. — Diese Thatsache ist um so bemerkenswerther, als gerade durch die Gegenwart von Kleber die Zuckerbildung aus Stärkmehl mittelst Schwefelsäure verhindert wird (vergl. S. 1162.).

Die bisher angeführten Eigenschaften des Klebers beziehen sich auf den *rohen* Kleber, wie er durch das oben angezeigte Verfahren aus Getreidearten, namentlich Weizen, dargestellt wird. Taddai hat gezeigt, dass sich der Weizenkleber mittelst Alkohol in zwei nähere Bestandtheile zerlegen lässt, von denen er den im Alkohol löslichen *Glia-*

din, den im Alkohol unlöslichen, $\frac{3}{4}$ des rohen Klebers ausmachenden, *Zymom* nennt.

Gliadin (von *γλια* Leim).

Synon. Pflanzenleim von Berzelius.

Findet sich in den Getreidesamen.

Darstellung. Man kocht rohen Kleber so lange mit Alkohol aus und filtrirt kochend, als der Alkohol beim Erkalten sich trübt, vermischt die alkoholische Lösung mit Wasser und destillirt den Alkohol ab; das meiste Gliadin scheidet sich in grossen, zusammenhängenden Flocken aus, ein kleiner Theil bleibt durch Vermittlung von Gummi im Wasser gelöst und kann auf die Weise gewonnen werden, dass man die zu dünner Extractdicke abgedampfte Flüssigkeit mit überschüssigem Alkohol versetzt, welcher das Gummi fällt, die filtrirte Flüssigkeit hierauf mit Wasser vermischt und den Alkohol abdestillirt, worauf das Gliadin sich ausscheidet. — Bei der Darstellung des rohen Klebers selbst bleibt ein Theil Gliadin (und Zymom) ebenfalls durch Vermittlung von Gummi gelöst, so dass man also durch das Kneten nicht die ganze im Mehl enthaltene Menge von Kleber erhält. Dieses Gliadin lässt sich durch eine ähnliche Behandlung gewinnen.

Eigenschaften. Das Gliadin ist in wasserhaltigem Zustand blassgelb, klebrig, lässt sich zwischen den Fingern ausziehen, geschmacklos, von eigenthümlichem Geruch; getrocknet ist es strohgelb, wenig durchscheinend, leicht zerbrechlich. Erweicht sich im Wasser, ohne sich zu lösen.

Vom Alkohol wird es mit blassgelber Farbe gelöst; wird der Alkohol, ohne vorherigen Zusatz von Wasser, abgedampft, so bleibt es als ein gelber durchsichtiger Firniss zurück. Wird Gliadin in sehr wässerigem Alkohol gelöst, so fällt es beim Erkalten mit seiner ganzen Klebrigkeit nieder. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es

unlöslich. Wird Gliadin mit kaltem Alkohol benetzt, so wird es weiss, es scheiden sich Klümpchen einer schleimigen Materie ab, welche die Lösung des Gliadins in Alkohol und in andern Flüssigkeiten als Alkohol, milchig macht. Mit Essigsäure übergossen schwillt feuchtes Gliadin auf, wird schleimig, verliert seine gelbe Farbe und wird halbfüssig. Setzt man nun Wasser zu, so bleiben schleimige Flocken ungelöst und die Auflösung ist von der erwähnten schleimartigen Substanz milchig. Giesst man die dünne Auflösung ab, so kann der zurückbleibende Schleim mit wässrigem Alkohol gewaschen werden, der Essigsäure und Gliadin aufnimmt. Die von dem Schleim möglichst befreite Auflösung des Gliadins in Essigsäure trocknet zu einem farblosen, durchsichtigen Firniss ein; kaustisches und kohlen-saures Ammoniak schlagen aus derselben unverändertes und vollkommen neutrales Gliadin in Flocken nieder, welches in diesem Zustand ein wenig löslich im Wasser ist, so dass die Flüssigkeit von Galläpfeltinctur schwach getrübt wird. Mit unorganischen Säuren (Mineralsäuren) bildet feuchtes Gliadin Verbindungen, die in reinem Wasser und kochendem Alkohol mehr oder weniger löslich, in überschüssiger Säure dagegen unlöslich sind; auch hier scheidet sich jene schleimige Materie aus, die zugleich die Flüssigkeit milchig macht. — Wird eine gesättigte Auflösung von Gliadin entweder in Alkali oder in Essigsäure, mit überschüssiger Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Gliadin in Verbindung mit etwas Säure aus; wird dagegen eine solche Auflösung mit Phosphorsäure oder Essigsäure vermischet, so trübt sie sich zwar sogleich und die Flüssigkeit wird von ausgeschiedenem Schleim milchig, aber ein Ueberschuss der Säure schlägt kein Gliadin nieder. Demungeachtet wirkt Phosphorsäure auf feuchtes Gliadin nicht viel auflösender, als andere Mineralsäuren. In diesem Verhalten zeigt sich, wie wir spä-

ter sehen werden, das Gliadin dem thierischen Eiweissstoff analog.

Von kaustischem Kali wird das mit Wasser gemengte Gliadin gelöst; es wird zuerst, bei allmähigem Zufügen des Kalis, schleimig, und liefert dann eine farblose, durch die schleimartige Materie nur wenig getrübe Lösung, die, bei völliger Sättigung mit Gliadin nicht mehr alkalisch, sondern eigenthümlich zusammenziehend schmeckt. Bei einer Wärme unter $+40^{\circ}$ abgedampft, scheidet sich zuerst ein Theil des Aufgelösten ab, dann trocknet die Flüssigkeit zu einer weissen Masse ein, die sich im Wasser mit Zurücklassung jener schleimartigen Materie wieder löst. — Ammoniak und Kalkwasser lösen nur eine geringe Menge feuchtes Gliadin; wird aber die Lösung des Gliadins in einer Säure in überschüssiges Ammoniak oder Kalkwasser getropfelt, so verschwindet der jedesmal entstehende Niederschlag schnell wieder. — Wässerige kohlensaure Alkalien lösen das Gliadin nicht auf; der Niederschlag aber, den sie in sauren Auflösungen erzeugen, löst sich, nach Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit, im Wasser zu einer trüben Lösung, aus welcher durch überschüssiges kohlensaures Alkali wieder ein Theil gefällt wird. Die Verbindungen des Gliadins mit Erden und schweren Metalloxyden lassen sich durch Zusammenbringen des in Kali gelösten Gliadins mit den Salzen dieser Basen darstellen. Die Auflösung des Gliadins in Essigsäure wird durch neutrales und basisches essigsäures Bleioxyd, so wie durch schwefelsaures Eisenoxyd nicht gefällt, dagegen wird sowohl diese Auflösung als die in Alkohol durch Galläpfelinctur reichlich gefällt.

Die Zusammensetzung des Gliadins ist nicht untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass es Stickstoff enthält; auch Schwefel geht in seine Zusammensetzung ein. Auf glühenden Kohlen bläht es sich auf und verdreht sich, wie eine thierische Substanz, verbrennt mit Flamme und hinterlässt

eine schwammige, schwierig einzuäschernde Kohle. Ist in feuchtem Zustand einer langsamen Gährung fähig.

Zymom (von ζύμωμα, Sauerteig, Hefe).

Synon. Pflanzeneiweiss (Berzelius), reiner Kleber (L. Gmelin).

Das Zymom ist die nach der Behandlung des rohen Klebers mit siedendem Alkohol unaufgelöst zurückbleibende Substanz, die sich daher vom Gliadin durch ihre Unlöslichkeit im Alkohol unterscheidet. In feuchtem Zustand ist sie grauweiss und ohne alle Elasticität und nicht kleberig; nach dem Trocknen weissgrau und hart. Der rohe Kleber scheidet daher seine Klebrigkeit dem Gliadin zu verdanken, und wenn man das Wort Kleber für einen der Bestandtheile des rohen Klebers beibehalten wollte, so würde es dem Gliadin gebühren, ungeachtet das Zymom den Hauptbestandtheil des Weizenklebers ausmacht. — Eine weitere Verschiedenheit des Zymoms und Gliadins ist die Gerinnbarkeit des ersteren durch Hitze, wodurch es sich dem thierischen Eiweissstoff analog zeigt.

Wird frisches Zymom mit Wasser geknetet, so löst es sich in ganz geringer Menge auf und gerinnt durch Erhitzung der Auflösung. — Hierauf lässt sich sogar nach Einhof eine Methode gründen, Zymom und Gliadin von einander zu trennen. Wenn man nemlich einen Teig aus Roggenmehl mit Wasser knetet, so lösen sich Gliadin und Zymom durch Vermittlung des Gummis im Wasser auf: erhitzt man nun die vom Stärkmehl abfiltrirte Flüssigkeit bis zum Kochen, so gerinnt das Zymom und scheidet sich in käsartigen Flocken ab; wird dann die übrige Flüssigkeit zur Extractdicke abgedampft und mit überschüssigem Alkohol digerirt, so fällt Gummi nieder, während Gliadin und Zucker gelöst bleiben. Versetzt man diese Lösung mit Wasser und destillirt den Alkohol ab, so scheidet sich das Gliadin in grossen, braunen, mit heissem Wasser zu waschenden Flocken aus. — Das Zymom unterscheidet sich vom Gliadin
fer-

ferner dadurch, dass ersteres in Berührung mit Wasser in stinkende ammoniakalische Fäulniss übergeht, während letzteres unter den gleichen Umständen jedenfalls nur langsam gährt.

Abgesehen von den angegebenen Verschiedenheiten ist das übrige Verhalten des Zymoms dem des Gliadins ziemlich ähnlich. Namentlich löst sich das Zymom in Essigsäure, zumal in concentrirter, zu einer trüben, schwer durchzusehenden Flüssigkeit auf, aus welcher es sich beim Abdampfen theils in Häutchen, theils als eine klebrige Gallerte ausscheidet und durch Alkalien unverändert gefällt wird. Während aber verdünnte Phosphorsäure und Salzsäure das Gliadin kaum lösen, so zeigt sich *frisches* Zymom in diesen verdünnten Säuren löslich; durch Hitze geronnenes löst sich aber nicht, sondern schwillt blos auf, wird durchsichtig und gelblich. — Sowohl frisches als geronnenes Zymom schwillt in sehr verdünntem kaustischem Kali zu einer weichen Masse auf, und löst sich dann (wie das Gliadin), mit Zurücklassung von etwas Kleie und Stärkmehl, auf. Die mit Zymom gesättigte Lösung ist farblos, und (wenn sie kein kohlen saures Kali enthält, das mit dem Zymom keine Verbindung eingehen würde) ohne allen alkalischen Geschmack; sie setzt beim Abdampfen zuerst etwas geronnenes Zymom ab und lässt dann eine weisse Masse zurück, die sich mit Zurücklassung des geronnenen Theils wieder im Wasser löst. Diese Lösung wird durch Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sogleich coagulirt, gibt aber mit Phosphorsäure oder Essigsäure neutralisirt einen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss dieser Säuren sogleich wieder löst. Hierin zeigt sich mithin das Zymom dem Gliadin ganz analog. Das mit Zymom gesättigte wässrige Kali schlägt aus Erd- und schweren Metallsalzen Verbindungen des Zymoms mit Erden und schweren Metalloxyden nieder. Durch Galläpfelaufguss wird das in Wasser und Säuren gelöste Zymom (wie auch das Gliadin) gefällt.

Ob die Eigenschaft des rohen Klebers, Stärkmehl in gäh-
rungsfähigen Zucker zu verwandeln, dem Gliadin oder dem Zy-
mom, oder, was nicht unwahrscheinlich ist, beiden Substan-
zen zugleich zukomme, ist durch directe Versuche nicht ausge-
mittelt.

Das Zymom ist eine sehr stickstoffreiche organische Ver-
bindung, die zugleich Schwefel enthält.

Ausser den Cerealien enthalten verschiedene andere Pflan-
zen, dem rohen Weizenkleber oder dem Zymom oder Gliadin
mehr oder weniger ähnliche Substanzen, denen einige Chemi-
ker gewisser abweichender Verhältnisse wegen besondere Namen
geben zu müssen geglaubt haben, wozu jedoch kein hinreichen-
der Grund vorzuliegen scheint, sofern der Kleber selbst und
alle ihm verwandte Substanzen nicht scharf charakterisirt sind,
und gewisse unbedeutende Verschiedenheiten in dem Verhalten
derselben von fremdartigen Beimengungen herrühren dürften.

Hieher gehört die von Einhof in den Samen der Hülsen-
früchte (Erbsen, Linsen u. s. f.) entdeckte kleberartige Substanz,
welche man *Legumin* genannt hat, die aber Gliadin, oder ein
Gemeng von Gliadin und Zymom zu seyn scheint. Man stellt
sie gewöhnlich aus Erbsen dar. Die Erbsen werden in Wasser
eingeweicht, bis sie aufgequollen und weich geworden sind,
hierauf im Mörser zu einem gleichförmigen Teig zerstoßen,
den man mit Wasser anrührt und durch ein feines Sieb seiht.
Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit fällt zuerst reines, hierauf
gliadinhaltiges Stärkmehl nieder, während die Flüssigkeit selbst
von nicht niederfallendem Gliadin milchig bleibt. Giesst man
diese milchige Flüssigkeit ab und vermischt sie mit einem glei-
chen Volumen Wasser, so scheidet sich nach 24 Stunden Ruhe
ein mehlförmiges Gliadin ab; beim Erwärmen der Flüssigkeit
scheidet sich eine zymomartige Substanz aus. Ob übrigens die-
se beiden Substanzen wirklich verschieden seyen, ist nicht be-
wiesen. — Da das sogenannte *Legumin* in den meisten seiner
Verhältnisse mit dem Gliadin übereinkommt, so begnüge ich
mich, einige besondere Eigenschaften anzuführen. — Es löst sich
nicht bloß in kaustischen, sondern auch leicht in kohlensau-
ren Alkalien, namentlich in kohlensaurem Ammoniak und in

doppeltkohlen-saurem Kali. Vom Kalkwasser wird es leicht gelöst, aber in einer Auflösung von kohlen-saurem Kalk in kohlen-saurem Wasser erhärtet es und zeigt sich dann in kohlen-saurem Kali weniger löslich. Hievon leitet Einhof das Hartkochen der Hülsenfrüchte in kalkhaltigem (Brunnen) Wasser ab. Uebrigens enthält das Legumin neben einer bedeutenden Menge Stickstoff auch etwas Schwefel und hat also jedenfalls eine dem Gliadin analoge Zusammensetzung.

Andere, dem Kleber, besonders demjenigen Bestandtheil desselben, welchen man Zymom genannt hat, sehr analoge Substanzen haben verschiedene Chemiker durch den besonderen Namen: *Emulsin* oder *Amygdalin* unterschieden, indem sie dabei die in öligen Samen, Mandeln u. s. f. enthaltene kleberartige Substanz vorzüglich im Auge hatten. Noch andere nannten diese Substanzen *vegetabilischen Kässtoff*, *eiweiss-käsartige Materie*, wegen ihrer Analogie mit dem thierischen Kässtoff und Eiweissstoff. Eine wesentliche Eigenschaft dieses Emulsins ist nach ihnen die, dass es ursprünglich im Wasser löslich ist und in der Hitze gerinnt, in welcher Beziehung es also mit dem thierischen Eiweissstoff übereinkommen würde. Und da bei der Darstellung des Klebers aus Getreidearten, z. B. Roggen, ein Theil Kleber (durch Vermittlung von Gummi, wie wir früher angenommen hatten) gelöst bleibt, so wird von jenen Chemikern auch diese im Wasser gelöste kleberartige Substanz für Emulsin erklärt und angenommen, dass die Getreidesamen Zymom (reinen Kleber), Gliadin und Emulsin enthalten. Berzelius dagegen erklärt das Emulsin für identisch mit seinem Pflanzeneiweiss (Zymom), also für identisch mit der nach dem Auskochen des rohen Klebers mit Alkohol zurückbleibenden Substanz; er läugnet die Auflöslichkeit des Emulsins in Wasser, welches vielmehr bloß darin aufgeschlämmt sey.

Das Emulsin (wenn man es als einen eigenthümlichen Stoff unterscheiden will) findet sich in den öligen Samen, welche mit Wasser zerstoßen die sogenannte Samennmilch geben, in welcher das Emulsin entweder wirklich gelöst, oder nach Berzelius in Verbindung mit Oel suspendirt ist, so in den Mandeln, Wallnüssen, Bucheln, Kürbissamen u. s. f.; es findet sich, wie schon bemerkt, in den nicht öligen Getreide-

samen u. s. f., in einigen milchigen Pflanzensäften, ja sogar in fast allen ausgepressten Pflanzensäften, die gewöhnlich in der Ruhe zuerst einen grün gefärbten Bodensatz — *grünes Satzmehl* — bestehend aus Holzfaser, Stärkmehl, Kleber, Wachs, Blattgrün absetzen, hierauf, wenn sie von diesem abgossen werden, in der Wärme gerinnen. — Die Gerinnung des Emulsins erfolgt weit unter 100°, schon bei 50° bis 60°; auch durch Alkohol, Säuren, verschiedene Salze wird es zum Gerinnen gebracht; daher gerinnt auch eine in den Kreis einer voltaschen Säule gebrachte Emulsinlösung *am positiven Pol*, sofern an diesem Säure (durch Zersetzung eines in der Lösung enthaltenen Salzes) sich entwickelt (*La s'saigne*). Verdünnte Essigsäure bringt es zum Gerinnen; ein Ueberschuss der Säure löst jedoch den Niederschlag leicht wieder auf.

Alle diese Stoffe, Zymom, Legumin, Emulsin, enthalten Stickstoff und erleiden in Berührung mit Wasser die faulige Gährung. Sie sind dem thierischen Eiweisstoff und Kästoff sehr nahe verwandt.

Ich komme nun wieder auf das Ferment zurück, in Beziehung auf welches S. 1215. angeführt wurde, dass zwar verschiedene stickstoffhaltige Substanzen als Ferment wirken können, dass aber doch der vegetabilische Kleber die zur Bildung von Ferment geeignetste Materie sey.

Colin hat gezeigt, dass frischer roher Kleber im heißen Sommer Zuckerwasser (1 Th. Zucker auf 4 Th. Wasser) in Gährung bringt; diese Gährung ist jedoch erst nach 4 Wochen beendigt. Lässt man dagegen den Kleber vorher 8 Tage lang unter Wasser faulen, so ist die Gährung schon in 14 Tagen beendigt. Hieraus erhellt, dass der durch Fäulniss veränderte Kleber doppelt so wirksam ist als frischer. Noch wirksamer ist der durch die Gährung selbst veränderte Kleber, der sich nach der Gährung als *Hefe* ausscheidet. Lässt man Getreidesamen, z. B. Gerste, keimen, so verwandelt sich durch die Einwirkung des Klebers, der dabei selbst auch eine Veränderung zu erleiden

scheint, auf das Stärkmehl, ein Theil von diesem zuerst in Gummi, dann in Zucker. Wird jetzt die Keimung dadurch sistirt, dass man die junge Pflanze durch Trocknen tödtet, und das von den Keimen befreite und gröblich zermalnte (geschrotete) Korn (Malz) wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen, bei welcher Behandlung durch Vermittlung des veränderten Klebers eine weitere Menge von Stärkmehl in Gummi und Zucker verwandelt wird, so bekommt man eine Infusion, welche Gummi und Zucker nebst einer gewissen Menge von Kleber (Zymom und Gliadin) gelöst enthält: dieser Kleber ist jedoch noch nicht so weit verändert, dass er eine *regelmässige* Gährung einzuleiten fähig wäre; setzt man dagegen etwas Hefe, d. h. einen durch eine vorangegangene Gährung einer ähnlichen Flüssigkeit gebildeten, veränderten Kleber zu, so tritt eine *regelmässige* Gährung ein, bei welcher der in der Flüssigkeit ursprünglich enthaltene Kleber verändert und als Hefe ausgeschieden wird, deren Menge sogar mehr beträgt, als die Menge der Hefe, welche zur Einleitung der *regelmässigen* Gährung zugesetzt werden musste.

Da sich jedoch auf diese Weise nur unter Mitwirkung bereits gebildeter Hefe, neue Hefe erzeugt, so wird man sich fragen, wie Hefe ohne Mitwirkung einer bereits gebildeten erzeugt werden könne? Dieses kann auf verschiedene Weise geschehen. Fürs erste gährt ein solches Malzinfusum, wenn gleich unregelmässig, doch allerdings auch ohne Zusatz von Hefe, und es scheidet sich dann eine Hefe aus, die zur Einleitung einer *regelmässigen* Gährung geeignet ist. Hierbei könnte dann freilich das flüssige Product der Gährung, wegen der Unregelmässigkeit der Gährung, verdorben und sauer werden. Fürs zweite gibt es süsse Flüssigkeiten (Traubensaft), die ohne Zusatz von Hefe gähren, und eine zur Einleitung der Gährung einer süssen Flüssigkeit taugliche Hefe absetzen. Endlich hat Henry gezeigt, dass

ein mit kohlensaurem Gas gesättigtes Malzinfusum bei einer angemessenen Temperatur ohne Zusatz von Hefe in volle Gährung kommt und dann eine gute Hefe absetzt. So lässt sich dann auch die Menge der Hefe *vermehrten*, indem man zu einer in voller Gährung befindlichen Flüssigkeit kleberreiche Substanzen, wie Mehl von Gerste und besonders von Erbsen und Bohnen, zusetzt.

Verschiedene Pflanzensäfte sind, wie bereits angedeutet wurde, für sich, ohne Zusatz von Hefe, einer regelmässigen Gährung fähig, so der Traubensaft und überhaupt die Säfte der Obstarten; der in ihnen enthaltene kleberartige Stoff wirkt daher, ohne zuvor einer bedeutenden Veränderung, wie es bei einem Malzinfusum der Fall ist, zu bedürfen, als Ferment. Einige Veränderung muss dieser Stoff jedoch erleiden, um die Gährung einleiten zu können, denn wenn man unverletzte Trauben in einer mit Wasserstoffgas gefüllten und durch Quecksilber gesperrten Glasglocke auspresst, so erhält sich der Saft selbst einen Monat lang unverändert, während der durch Auspressen derselben Traubenart *an der Luft* erhaltene Saft in eine ähnliche Glasglocke gebracht auf die gewöhnliche Weise gährt. Gay-Lussac schrieb diesen Erfolg einer Oxydation zu, indem er annahm, dass der in dem Traubensaft enthaltene kleberartige Stoff erst durch Aufnahme von Sauerstoff zu Ferment werde; dieser Ansicht ist jedoch schon der Umstand nicht günstig, dass in der That eine *höchst geringe* Menge, ein Bläschen von Sauerstoffgas schon hinreicht, die Gährung in einem solchen nicht gährenden Traubensaft einzuleiten. Auf der andern Seite hat man gefunden, dass Obstarten, wenn sie in unverletztem Zustande in vollkommen reines kohlensaures Gas gebracht werden, in einigen Stunden etwas mehr als ihr eigenes Volumen Gas absorbiren, und in 24 Stunden völlig gähren. Das Sauerstoffgas scheint also in dem vorhin angeführten Versuch bloß insofern wesentliche Bedingung der Gährung zu seyn,

als es kohlen-saures Gas erzeugt. Die Kohlensäure, welche, wie wir oben gesehen haben, ein concentrirtes Malzinfusum (Würze) in regelmässige Gährung zu versetzen vermag, und so den Zusatz von fertig gebildeter Hefe überflüssig macht, spielt demnach bei der Gährung eine sehr wichtige Rolle. Da das Ferment selbst, wie wir gleich sehen werden, in Berührung mit Wasser und Luft, nicht nur den aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt, sondern auch aus seiner eigenen Substanz Kohlensäure erzeugt, so wirkt es vielleicht auf die Weise, dass es durch die eigene Bildung von Kohlensäure auch die Bildung dieser Säure auf Kosten der Elemente des Zuckers veranlasst, womit dann Bildung von Alkohol gegeben wäre.

Das Ferment wirkt theils in einem in Wasser löslichen, theils in einem in Wasser unlöslichen Zustand. Die Beweise dafür sind folgende. Wird Johannisbeersaft filtrirt, so gährt das klare Filtrat für sich ohne Zusatz von Hefe, und es erzeugt sich bei dieser Gährung noch eine Menge Hefe, welche sich ausscheidet; die auf dem Filter befindliche kleberartige Materie ist aber gleichfalls fähig, Zucker in Gährung zu versetzen. Wird Bierhefe mit kaltem Wasser ausgewaschen, so versetzt die erhaltene Flüssigkeit Zucker in ziemlich lebhafte Gährung; wird sie mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit zu Extract abgedampft, so bewirkt auch dieses Gährung. Die nach dem Auskochen der Hefe mit Wasser zurückbleibende Masse dagegen besitzt die Fähigkeit, Gährung zu erregen, nur in sehr geringem Grade; lässt man sie aber einige Wochen faulen, so zeigt sie sich zur Einleitung der Gährung geschickter. Wird das durch Auskochen der Hefe mit Wasser erhaltene Extract mit der unaufgelöst gebliebenen Hefe gemischt, so zeigt sich dieses Gemenge weit weniger wirksam, als frische Hefe. Auf ganz ähnliche Weise verhält sich die beim Gähren des Traubensaftes niederfallende Hefe (Weinhefe). Alle die-

se Thatsachen sprechen zu Gunsten der Ansicht, dass die Gährung dadurch bewirkt werde, dass die in Zersetzung begriffene Hefe den Zucker in ihre eigene Zersetzung mit hineinreisst, denn alle Umstände, welche die Zersetzung der Hefe theilweise oder ganz sistiren, heben auch ihre Fähigkeit, Gährung zu erregen, theilweise oder ganz auf. Dadurch, dass man die Hefe mit Wasser kocht, wird sie in ihrem Zersetzungsprocess gestört und damit zugleich ihre Fähigkeit, Gährung zu erregen, vermindert oder gänzlich vernichtet; ebenso verliert sie durch vollkommenes Austrocknen ihre Gährungskraft grösstentheils. — Wird eine gährungsfähige Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen bis auf 100° Grad erhitzt, so trübt sie sich und setzt eine kleberartige Materie ab, die keine Gährungskraft besitzt; die Flüssigkeit selbst hält sich dann in verschlossenen Gefässen Jahre lang ohne zu gähren, gährt aber nachher wieder, wenn sie zuvor der Luft ausgesetzt wird. Verschiedene Substanzen verhindern, wenn sie zum Theil in sehr geringerer Menge einer gährungsfähigen Flüssigkeit beigemischt werden, die Gährung, und es ist in dieser Beziehung bemerkenswerth, dass zwei der giftigsten Substanzen, Quecksilberchlorid und arsenige Säure, welche beide zugleich ausgezeichnet antiseptisch wirken, am kräftigsten sich erweisen, indem nach Braconnot schon $\frac{1}{4000}$ von einer derselben dem Traubensaft beigemischt, die Gährung gänzlich verhindert; $\frac{1}{726}$ Chlorkalk in einer solchen Flüssigkeit gelöst, verhindert ebenfalls die Gährung gänzlich. Auch salpetrige und schweflige Säure, schwefligsaurer Kalk, Schwefelwasserstoff, schwefelhaltige flüchtige Oele, wie Senföl, besitzen dieses Vermögen, und selbst Schwefelblumen verhindern, wenn sie einer gährenden Flüssigkeit zugemischt werden, den Fortgang der Gährung. Schwefelsäure, Salzsäure, Campher, Terpenthinöl, Quecksilber, Phosphor u. s. f. wirkten bei den Versuchen von Bracon-

not nicht verhin­dernd. — Wird Hefe mit Alkohol (einer Flüssigkeit, die der Erfahrung zufolge ausgezeichnete fäul­nisswidrige Eigenschaften besitzt) übergossen, so verliert sie ihre Gährungskraft ganz, ohne dass diese der Alkohol erhalten hätte. Ebenso soll die Hefe ihre Gährungskraft durch einige Tropfen concentrirte Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, durch Quecksilberoxyd, durch Kali und Kalk u. s. f., so wie durch etwas Vitriolöl verlieren, durch letztere Substanzen vielleicht, indem sie dadurch auf eine besondere Weise zersetzt wird.

Die chemischen Verhältnisse des Ferments bieten, wie schon bemerkt wurde, ausser dem bereits Angeführten, nichts Besonderes dar, was herausgehoben zu werden verdiente. Sehr verschiedene stickstoffhaltige Stoffe wirken als Fermente. Colin hat gezeigt, dass Fleisch, flüssiger und geronnener Eiweissstoff, reiner thierischer Faserstoff, Blutkuchen, Blutwasser, Käse, Molken, thierischer Leim (Hausenblase), Urin u. s. f. reinen Zucker bei angemessener Temperatur in Gährung versetzen, die jedoch oft mehrerer Monate zu ihrer Beendigung bedarf und durch Kochen der Flüssigkeit gleichfalls sistirt wird. Wird nach beendigter Gährung der Alkohol abdestillirt, so gährt die rückständige Flüssigkeit von Neuem wieder, sofern sie noch unzersetzten Zucker enthält, dessen Gährung durch den gebildeten Alkohol verhindert wurde. Alle diese genannten Substanzen wirken kräftiger, wenn man sie erst anwendet, nachdem sie einige Zeit lang gefault hatten; auch befördert Zusatz von Weinstein ihre Gährungskraft.

Eines der wirksamsten Fermente ist jedoch die Substanz, welche sich bei der Gährung einer Malzinfusion (Würze) als Hefe, theils nach oben theils nach unten ausscheidet. Die reinere, nach oben sich ausscheidende, oder überhaupt die aus einer klaren Malzinfusion sich ausscheidende Bierhefe kann, nachdem sie mit kaltem Wasser aus-

gewaschen, hierauf ausgepresst worden, als Repräsentant eines reineren Ferments betrachtet werden; ebenso ausgewaschene Weinhefe: erstere enthält jedoch gewöhnlich Holz- faser (Hordein), letztere Weinstein und Farbstoff beige- mengt. Die Hefe besteht aus Stickstoff (7.6 proc. nach F. Marcet), Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und lie- fert bei der trockenen Destillation kohlen-saures Ammoniak. In frischem Zustand enthält sie viel Wasser und stellt eine gelblichweisse, undurchsichtige, klebrige, geschmacklose Substanz dar, die aus kleinen durchsichtigen Körnern zu- sammengesetzt erscheint. Getrocknet ist sie bräunlichweiss, durchscheinend, hornartig, hart, geschmacklos, ohne Wir- kung auf Pflanzenfarben, fast ohne Gährungskraft. In kaltem Wasser ist auch die frische (wasserhaltige) Hefe sehr wenig löslich; an kochendes Wasser tritt sie zwar (vergl. S. 1229.) einen Theil ihrer Substanz ab, sie scheint aber durch das Kochen zersetzt zu werden, da sie nach Colin jeder neuen Menge kochenden Wassers wieder etwas mittheilt. Dass der ausgekochte Rückstand die Gährungskraft fast ganz verloren hat, die in der Auflösung befindliche Flüssigkeit aber solche besitzt, wurde schon angeführt. Feuchte Hefe, sich selbst unter Umständen überlassen, wo sie immer feucht bleibt, erleidet die faulige Gährung, *sie verschluckt, im An- fang dieser Veränderung, Sauerstoffgas, und entwickelt ein ungefähr fünfmal so grosses Volumen kohlen-saures Gas, als das Volumen des verschluckten Sauerstoffgases beträgt, während sie zugleich Essigsäure erzeugt; zuletzt bleibt, wie bei der ähnlichen Zersetzung des Klebers, eine dem alten Käse ähnliche Masse zurück. Dieses Verhalten scheint das wichtigste zu seyn und mit der Gährung erregenden Eigenschaft der Hefe in nächstem Zusammenhang zu stehen. Im Uebrigen verhält sich die Hefe dem Kleber ähnlich, na- mentlich löst sie sich in kaustischem Kali, jedoch unter Entwicklung von Ammoniak, was beim Kleber nicht der*

Fall ist, auf, und was vielleicht von einem während der Umwandlung des Klebers in Hefe gebildeten Ammoniak-salz herrührt. Auch verdünnte Säuren lösen die Hefe auf, und Salpetersäure liefert unter Entwicklung von Stickgas, Kohlensaurem Gas und Stickoxydgas eine talgartige Materie. — In Alkohol, Aether und Oelen ist die Hefe unauflöslich.

Erscheinungen bei der Gährung, Producte derselben.

Welche Erscheinungen die Gährung begleiten, ergibt sich aus dem Bisherigen. 1) die Flüssigkeiten, welche einen kleberartigen Stoff aufgelöst enthalten, *trüben sich*, indem dieser Stoff in einen weniger auflösliehen Zustand übergeht; so der Trauben- und Obstsaft, die Würze u. s. f. Eine Lösung von reinem Zucker in Wasser, welche durch Hefe in Gährung versetzt wird, kann sich natürlich nur insofern trüben, als durch die sich entwickelnde Kohlensäure Theilchen der zugesetzten Hefe in die Höhe gehoben und durch die Flüssigkeit diffundirt werden; aus dem Zucker selbst aber, der keine kleberartige Materie enthält, kann sich auch keine Hefe erzeugen. — 2) Es entwickeln sich *Bläschen von Kohlensaurem Gas*, die eine Bewegung in der gährenden Flüssigkeit veranlassen, indem sie sich an Theilchen des Ferments anhängen, diese dadurch specifisch leichter als die Flüssigkeit machen, sie in die Höhe heben, worauf dann die Bläschen platzen und die Fermenttheilchen wieder niedersinken u. s. f. 3) Es findet eine *Temperaturerhöhung* statt, die um so bedeutender ist, je mehr Zucker zersetzt wird. — Es wurde oben bemerkt, dass in Folge dieser Temperaturerhöhung größere Massen von Flüssigkeit regelmässiger gähren, als kleine. —

Die *Dauer der Gährung* ist sehr verschieden je nach der Menge des in einer Flüssigkeit enthaltenen Zuckers und Ferments, nach der Temperatur, der verschiedenen Leichtigkeit, mit welcher sich der kleberartige Stoff in Ferment verwandelt u. s. f.; die Gährung ist bisweilen schon in einem Tag, bisweilen erst nach Monaten beendigt. Wenn,

nach beendigter Gährung, die Entwicklung von kohlensau-
rem Gas aufhört, so scheidet sich das die Flüssigkeit trüben-
de Ferment theils nach Unten, theils, durch Vermittlung
von anhängenden Gasbläschen, nach Oben aus; — die Flüssig-
keit *klärt sich* und wird dann von der Hefe abgelassen,
welche sie zu weiterer saurer oder fauliger Zersetzung dis-
poniren würde. Nach dieser raschen Hauptgährung dauert
dann aber eine schwache, sehr langsame Gährung, die so-
genannte *Nachgährung*, oft noch lange fort, indem ein Theil
der aufgelösten kleberartigen Materie sich nur ganz allmählig
in Ferment zu verwandeln und noch unzersetzten Zucker in
Gährung zu versetzen scheint. Solche Weine bleiben dann
oft sehr lange recent, weil sie sehr lange Zeit hindurch et-
was Kohlensäure entwickeln, die gelöst bleibt.

Die *Producte der geistigen Gährung* sind Alkohol und
Kohlensäure; man nimmt gewöhnlich an, dass beide blos
vom Zucker geliefert werden. Dass der Alkohol blos vom
Zucker geliefert werde, darf wohl als unzweifelhaft ange-
nommen werden, auch hat Colin gefunden, dass eine glei-
che Menge von Zucker mit den verschiedensten Fermenten
ungefähr die gleiche Menge von Alkohol liefert. Nach den
oben S. 1160. 1164. gegebenen Formeln würde sich genau
berechnen lassen, wie viel Alkohol und Kohlensäure eine
gegebene Menge von gemeinem Zucker und von Krümel-
zucker bei der Gährung liefern muss. Directe Versuche
stimmen jedoch mit der Rechnung nicht ganz genau zusammen.

Es wirft sich aber noch die sehr wichtige Frage auf:
was wird aus dem Ferment? Diese Frage wird sich blos
dann beantworten lassen, wenn man eine wässerige Lösung
von *reinem* Zucker durch zugesetztes Ferment in Gährung
versetzt und die Veränderungen untersucht, welche dieses
Ferment erleidet; denn andere Flüssigkeiten, wie z. B.
Traubensaft, Würze enthalten selbst eine grosse Menge kle-
berartiger Materien und erzeugen daher eine mehr oder we-

niger grosse Menge überschüssiges Ferment. In dieser Beziehung ist es eine sehr merkwürdige Thatsache, dass eine bestimmte Menge von Ferment nur eine bestimmte Menge von Zucker in Gährung zu versetzen vermag, so dass, wenn eine grössere Menge von Zucker zugesetzt wird, der Ueberschuss keine Zersetzung erleidet. Hieraus folgt, dass das Ferment nicht durch einen blossen Impuls die Gährung bewirkt; denn sonst würde die kleinste Menge desselben hinreichen, jede beliebige Menge Zucker in Gährung zu versetzen, auch würde, wenn man Zuckerwasser durch Hefe in Gährung versetzt und filtrirt, wenn die Gährung in vollem Gang ist, dieselbe dadurch nicht, wie es wirklich der Fall ist, unterbrochen werden. Die Zersetzung des Zuckers bei der Gährung lässt sich daher mit den merkwürdigen Zersetzungen des Wasserstoffsperoxyds (S. 96.) nicht wohl vergleichen, wo z. B. die geringste Menge von Mangansperoxyd, welche dabei selbst keine Veränderung erleidet, die Zersetzung in Wasser und Sauerstoffgas bewirkt. Thénard fand, dass 100 Th. krystallisirter gemeiner Zucker nur 1.5 Th. trockenen Ferments zur völligen Zersetzung in Alkohol und Kohlensäure bedürfen. Da das vollkommen trockene Ferment keine Gährung erregende Kraft besitzt, so musste der Versuch auf folgende Weise angestellt werden. Es wurden zwei gleich schwere Theile frischer Hefe abgewogen und der eine völlig getrocknet und dann wieder gewogen. Mit dem andern Theil wurde eine abgewogene Menge von überschüssigem Zucker in Gährung versetzt, nach völlig beendigter Gährung die Flüssigkeit filtrirt, abgedampft und der Rückstand gewogen. Auf diese Weise wurde die Menge des nicht zersetzten, und damit auch die Menge des in Alkohol und Kohlensäure zersetzten Zuckers bestimmt. Lässt man überschüssigen Zucker mit Hefe gähren, so scheidet sich nach beendigter Gährung nach Thénard eine weisse, stickstofffreie Substanz aus, die nicht mehr

fähig ist, Gährung in Zuckerwasser zu erregen, und die er für Hordein (Holzfaser), also für eine vorher in der Hefe enthaltene Materie, für ein Educt, nicht für ein Product hält. Zugleich bildet sich eine *extractartige Substanz*, die man beim Abdampfen der filtrirten gegohrenen Flüssigkeit nebst dem überschüssigen Zucker erhält, die mithin auch keine Gährungskraft besitzt und nach der Angabe von Thénard gleichfalls keinen Stickstoff enthält. Diese letztere Substanz erhält man frei von Zucker, wenn man Zucker mit überschüssiger Hefe gähren lässt und die nach beendeter Gährung filtrirte Flüssigkeit abdampft. Diese extractartige Substanz hat einen widrigen Geschmack, reagirt schwach sauer, wird an der Luft feucht, und liefert nach Thénard bei der trockenen Destillation kein Ammoniak, welcher Angabe jedoch Berthollet widerspricht.

Die Versuche von Thénard geben somit gar keinen Aufschluss darüber, was aus dem Stickstoff des Ferments wird, denn nach ihm enthalten alle Producte der Gährung keinen Stickstoff. Es entwickelt sich namentlich kein Stickgas, denn das bei der Gährung entwickelte kohlen saure Gas wird vollkommen von wässerigem Kali verschluckt, und weder der Alkohol, noch die weisse Substanz, noch die extractartige Materie sollen Stickstoff enthalten. Dieses Räthsel scheint nun aber durch die Untersuchungen von Döbereiner gelöst zu seyn, welcher fand, dass alle gegohrene Getränke Ammoniak enthalten und zwar in um so grösserer Menge, bei je höherer Temperatur die Gährung vor sich gieng. Wenn man nach ihm die gegohrene Flüssigkeit mit Kali vermischt und destillirt, so bildet das zuerst Uebergehende mit salzsaurem Platinoxid vermischt einen Niederschlag von salzsaurem Platinoxid-Ammoniak.

Ob bei der Gährung blos der Zucker die Kohlensäure liefere, oder ob ein Theil dieser Säure vom Ferment geliefert werde (was, nach dem Verhalten des Ferments an der

Luft zu schliessen, nicht unwahrscheinlich ist); ob zur Bildung der weissen Substanz und besonders der extractartigen Materie blos das Ferment und nicht auch der Zucker beitrage; — dieses alles ist bis jetzt noch nicht ausgemacht.

Nach den neuesten Versuchen von Guérin, die mir so eben zu Gesicht kommen, beträgt die Summe des Gewichtes des Alkohols und der Kohlensäure, welche bei der Gährung von Krümelzucker gebildet werden, nebst dem Gewicht des Krystallwassers, ungefähr $3\frac{1}{2}$ proc. weniger, als das Gewicht des zersetzten Zuckers. Diesen Gewichtsunterschied schreibt Guérin hauptsächlich der Bildung von Essigsäure, Milchsäure und von flüchtigem Oel zu und hält es für wahrscheinlich, dass sich ausserdem noch andere bis jetzt unbekannte Producte bilden möchten.

Es ist hier nicht der Ort, die Bereitung gegohrener Getränke ausführlich zu beschreiben; ich beschränke mich daher auf wenige Bemerkungen.

Die süssen Flüssigkeiten, welche in gegohrene Getränke verwandelt werden sollen, erfordern entweder zur Einleitung der Gährung überhaupt, oder doch zur Einleitung einer regelmässigen Gährung, den Zusatz eines Ferments, oder sie erfordern einen solchen Zusatz nicht. Zusatz von Ferment zur Einleitung der Gährung überhaupt erfordert eine wässerige Lösung von reinem Zucker, wobei das Ferment als Ferment zerstört wird und kein neues Ferment bei der Gährung erzeugt werden kann. Zusatz von Ferment zur Einleitung einer *regelmässigen* Gährung erfordert das Malzinfusum, das zwar eine hinreichende Menge kleberartiger Materie, jedoch nicht in dem zur Einleitung einer *regelmässigen* Gährung tauglichen Zustand enthält. Das zugesetzte Ferment wird in diesem letzteren Fall theilweise oder ganz zerstört, dafür aber eine mehr oder weniger grosse Menge *neues* Ferment gebildet. Uebrigens kann (vergl. S. 1228.) durch kohlen-saures Gas das Ferment ersetzt werden. Ein solches Malzinfusum wird entweder zum Behuf der Darstellung von Brauntwein, oder, indem Hopfen zugesetzt werden, zum Behuf der Darstellung von Bier in Gährung versetzt. — Hopfen

setzt man theils des Geschmacks wegen zu, theils weil diese bittere Substanz die Disposition der geistigen Flüssigkeit zur sauren Gährung vermindert. — Keinen Zusatz von Ferment erfordern die meisten von der Natur gebildeten süssen Pflanzensäfte, z. B. der rohe Zuckersaft selbst, der Trauben-, Aepfel-, Birnen-, Johannisbeer-, Stachelbeer-Saft u. s. f. Wennsich in einem solchen süssen Saft, namentlich im Traubensaft, die Gährung nicht gehörig fortsetzen will, so pflegt man die auf den Boden des Fasses niedergefallene Hefe in der Flüssigkeit aufzurühren. Der in dem Traubensaft aufgelöste Weinstein scheidet sich bei der Gährung mit Hefe und Farbstoff gemengt allmählig aus, sofern er in einer wässerig-alkoholischen Flüssigkeit weniger löslich ist, als in einer süss-wässerigen.

Je reicher eine Flüssigkeit an gährungsfähigem Zucker ist, eine desto grössere Menge Alkohol liefert sie, vorausgesetzt, dass sie eine zur Zersetzung der ganzen Zuckermenge hinreichende Menge von Ferment enthält; ist dieses nicht der Fall, so bleibt der Wein mehr oder weniger süss. Daher wird das Bier um so stärker, je mehr man das Malzinfusum, bevor es in Gährung versetzt wird, durch Eindampfen concentrirt. Eine concentrirte Würze gibt das *Doppelbier*, eine mehr wässerige das *Dünnbier*. Ein wenig Zucker haltender Traubensaft, der einen schwachen Wein geben würde, gibt einen stärkeren, wenn man ihm vor der Gährung Zucker zusetzt.

Traubensaft, welcher der Luft ausgesetzt war und mithin gähren würde, kann Jahre lang süss erhalten werden, wenn man ihn in verschlossenen Gefässen bis auf 100° erhitzt; er trübt sich dann durch Ausscheidung einer kleberartigen Materie, die aber durch die Wärme eine solche Veränderung erlitten hat, dass sie Zuckerwasser nicht in Gährung zu versetzen vermag. Setzt man ihn dann aber der Luft aus, so fängt er wieder zu gähren an, indem die noch aufgelöste kleberartige Materie zu Ferment wird. Durch wiederholtes Erhitzen und Filtriren des Mostes wird jedoch eine Flüssigkeit erhalten, die auch bei nicht ganz abgehaltener Luft in mehreren Wochen nicht gährt.

Der Wein ist entweder gelblich oder mehr oder weniger intensiv roth gefärbt. Die gelblichen Weine nennt man *weisse* Weine; man erhöht ihre gelbe Farbe häufig durch Zusatz von gebrann-

gebranntem Zucker. Die rothen Weine sind entweder von Natur roth, oder künstlich gefärbt. Der Traubensaft nimmt die rothe Farbe aus den Häuten der Trauben auf und zwar erst dann, wenn er in Berührung mit denselben einige Zeit lang gegohren hat, denn das rothe Pigment löst sich nur in einer alkoholischen, nicht in einer rein wässerigen oder süßwässerigen Flüssigkeit auf; man kann daher auch aus schwarzen Trauben einen weissen Wein bereiten, wenn man den Most nicht über den Trestern gähren lässt. Zugleich nimmt der Wein ausser dem Farbstoff aus den rothen Häuten und den Kämmen eine Portion Gerbstoff auf, der ihm einen zusammenziehenden Geschmack ertheilt und denselben für manche Mägen zuträglicher macht. Sehr häufig ist die rothe Farbe des Weins durch künstliche Zusätze, wie Heidelbeere, Brasilienholz, Hollunder- oder Attich-Beere, Blumenblätter von *Papaver rhoeas* und *Alcea rosea*, rothe Rüben u. s. f. hervorgebracht, und es ist oft äusserst schwierig, eine solche künstliche Färbung von der natürlichen zu unterscheiden.

Man kann die gegohrenen Getränke *moussirend* erhalten, wenn man sie vor beendigter Gährung auf Flaschen füllt und so das kohlensäure Gas, welches in einem nicht verschlossenen Gefäss entweichen würde, durch Druck zurückhält. Hieher gehören die Champagner Weine, die man früher blos in der Champagne und Bourgogne bereitet hatte, die aber jetzt an verschiedenen Orten theils aus Traubenmost, theils aus Birnenmost dargestellt werden. Ein moussirender rother Champagner scheint immer künstlich gefärbt zu seyn, denn um den Wein moussirend zu erhalten, muss man ihn auf Bouteillen füllen, bevor er so lange über den Traubenhäuten gegohren hat, als zur Auflösung des rothen Farbstoffs erfordert werden würde.

Die allgemeinsten Bestandtheile aller gegohrenen Flüssigkeiten sind Wasser, welches den Hauptbestandtheil ausmacht, und Alkohol. Die Weine enthalten ausserdem unzersetzten Zucker, Gummi, Extractivstoff, saures weinsaures (und traubensaures) Kali, weinsauren Kalk, bisweilen auch weinsaures Thonerde-Kali, freie Essigsäure, schwefelsaures Kali und Kochsalz, und die rothen Weine noch überdiess Gerbstoff und rothen Farbstoff. — Die Biere enthalten ausser Wasser und Alkohol, bitteres Prin-

eip des Hopfens, Stärkegummi, Zucker, Kleber, braunen Extractivstoff und phosphorsauren Kalk und Bittererde in freier Phosphorsäure und Essigsäure gelöst.

Die Menge des Alkohols in den gegohrenen Flüssigkeiten variirt sehr; man kann sie mittelst Destillation bestimmen, indem man die Menge und das specifische Gewicht des Destillats untersucht, nachdem man so lange destillirt hat, bis aller Alkohol in die Vorlage übergegangen ist. — Eine viel einfachere und sehr sinnreiche Methode, die Menge des Alkohols in einer gegohrenen Flüssigkeit, die keine Kohlensäure enthält, zu bestimmen, hat Tabarié angegeben. Man kocht das gegohrene Getränk, dessen specifisches Gewicht man untersucht hat, in einem graduirten, offenen Gefässe so lange, bis aller Alkohol verjagt ist. Nach dem Erkalten setzt man zu der zurückbleibenden Flüssigkeit so lange reines Wasser zu, bis sie auf ihr ursprüngliches Volumen gebracht ist und untersucht nun das specif. Gewicht der Flüssigkeit von Neuem. Aus dem Unterschied der specifischen Schwere beider Flüssigkeiten findet man mit Hülfe von Tabellen den Alkoholgehalt sehr genau. Es ist klar, dass eine grössere Differenz in der specif. Schwere einen grösseren Alkoholgehalt anzeigt. Tabarié nennt das zu diesem Versuch gebrauchte Instrument *Oenometer*.

Fabbroni glaubte, dass die Weine keinen fertig gebildeten Alkohol enthalten, sondern dass dieser erst bei der Destillation sich bilde, weil man zwar wohl aus einem Gemische von Alkohol und Wasser, nicht aber aus Wein, mittelst trockenen einfach-kohlensauren Kalis, welches das Wasser aufnimmt, Alkohol abzuschcheiden vermöge. Gay-Lussac und Brande haben jedoch die Unhaltbarkeit dieser an sich schon höchst unwahrscheinlichen Ansicht nachgewiesen, indem sie zeigten, dass, wenn man durch Schütteln des Weins mit Bleioxyd oder durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd den Extractivstoff und Farbstoff entfernt, durch kohlensaures Kali allerdings Alkohol aus demselben abgeschieden werden kann, und dass man auch Alkohol durch eine bei gewöhnlicher Temperatur in einem luftleeren Apparat vorgenommene Destillation des Weins erhält.

Der dem Menschengeschlecht inwohnende Instinct nach dem

Genuss von irgend Etwas, was berauscht, hat auf eine bewundernswerthe Weise alle Gaben der Natur ausfindig zu machen gewusst, welche zu diesem Zweck benützt werden können. Die gegohrenen (Alkohol haltigen) Getränke und der aus denselben durch Destillation gewonnene Branntwein werden hierzu am häufigsten gebraucht; in unsern Gegenden vorzüglich der Trauben-, Aepfel- und Birnen-Wein, das aus Getreidearten, namentlich aus Gerste, bereitete Bier, der Branntwein aus Getreidearten und Kartoffeln, Kirschen, Zwetschen u. s. f., seltener die aus Johannis- und Stachelbeeren u. s. f. bereiteten Beerweine. Aus dem, gemeinen Zucker enthaltenden, Saft des Ahorns wird auch bisweilen Wein dargestellt; der *Rum* wird aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen Syrupen gewonnen, und der *Arak* aus Reis oder aus den Samen der Areca-Palme. In heissen Ländern wird aus dem Saft verschiedener Palmen ein Wein bereitet, und die Tartaren benützen die Milch verschiedener Säugthiere, namentlich die Stutenmilch, die sie in Gährung zu versetzen verstehen und dann destilliren, zur Darstellung von Branntwein. — Die Muhamedaner, welchen ihre Religion den Genuss des Weines und der geistigen Flüssigkeiten überhaupt versagt, finden in dem Opium einen Ersatz für denselben, und in Persien wird aus Hanfblättern ein berauschendes Getränk bereitet.

Dem Branntwein theilt man dadurch, dass man ihn über verschiedene Substanzen destillirt, welche flüchtige Oele enthalten, einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack mit. Die *Liqueure* sind solche mit flüchtigem Oel imprägnirte Branntweine, in welchen so viel Zucker aufgelöst wurde, als sie aufzulösen vermögen.

Alkohol.

Bei der Destillation gegohrener Flüssigkeiten geht *Alkohol* (Branntwein) in die Vorlage über, welcher immer durch eine mehr oder weniger grosse Menge von Wasser verdünnt, häufig aber auch durch andere Substanzen, namentlich Fuselöl, brenzliches Oel und Essigsäure verunreinigt ist. In Weinländern wendet man theils schlechte Wei-

ne, theils ausgepresste Trauben, die man mit Wasser versetzt und gähren lässt, zur Destillation von Branntwein (Franzbranntwein) an. In nördlichen Gegenden bedient man sich hierzu des gegohrenen Malzinfusums aus Gerste, Roggen, Weizen, Hafer u. s. f. (Kornbranntwein), noch weit häufiger aber der aus Kartoffeln dargestellten geistigen Flüssigkeit (Kartoffelbranntwein). Diese zuletzt genannten Flüssigkeiten sind an sich fast ungeniessbar und werden blos zum Behuf der Branntweingewinnung bereitet. Aus Kirschen, Zwetschen, Himbeeren, Heidelbeeren u. s. f. erhält man, wenn man die Flüssigkeit nach beendigter Gährung destillirt, Branntweine, die durch einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack ausgezeichnet sind.

Die gegohrene Flüssigkeit (Maische), welche durch Destillation den Korn- und Kartoffelbranntwein liefert, enthält, ausser der gebildeten Hefe, eine Menge von unangewässerten Theilen aus den Substanzen, aus welchen sie dargestellt worden ist. Würde man daher die Destillation auf die gewöhnliche Weise vornehmen, so würden die nicht gelösten Theile auf den Boden der Destillirblase sich setzen und anbrennen, der Branntwein mithin einen brenzlichen Geruch, von gebildetem brenzlichem Oel, annehmen. Man lässt daher die Destillirblase so lange offen, bis die Flüssigkeit anfängt ins Sieden zu kommen; *bis dahin wird, um das Anbrennen zu verhüten, die Masse beständig umgerührt*, und dann erst der Helm aufgesetzt; durch das Kochen, welches nun beständig unterhalten wird, erhält sich die Flüssigkeit in Bewegung, und das Umrühren derselben wird jetzt unnöthig. — Bei dieser Behandlung geht aber eine bedeutende Menge von Alkohol durch Verdunsten (vor dem Sieden der Maische) verloren; man hat daher die Verbesserung angebracht, dass man, bei aufgesetztem Helm, mittelst eines durch die Mitte desselben luftdicht eingepassten aber beweglichen Umrührers, der sich am Boden der Blase in ein Kreuz en-

digst, die Masse in gleichförmiger Bewegung erhält und dadurch das Anbrennen verhindert. — Bei dieser einfachen, früher allein üblichen Destillationsmethode erhält man eine schwach alkoholische Flüssigkeit, *Lutter*, aus welcher man, indem sie von Neuem und nur theilweise überdestillirt wird, eine stärkere alkoholische Flüssigkeit, den eigentlichen Branntwein, gewinnt. — Bei dieser gewöhnlichen Art zu destilliren werden die aus der Destillirblase entweichenden Dämpfe in einem Kühlapparat zu *Lutter* verdichtet.

Man hat bei dieser Methode der Destillation in neueren Zeiten sehr wesentliche Verbesserungen angebracht, wodurch die Menge des Alkohols, durch verminderten Verlust bei der Destillation, vermehrt, der Alkohol selbst sogleich stärker und von Fuselöl freier erhalten und bedeutend an Brennmaterial erspart wird. Ich will hier blos eine Idee von einem solchen Apparat geben, den man auf verschiedene Weise modificirt anwendet. — Mit der Maische, aus welcher der Branntwein gewonnen werden soll, werden drei Gefässe, und zwar zwei Destillirblasen und der Maischwärmer gefüllt. Nur die eine der Destillirblasen wird über einer Feuerstätte erhitzt: Dämpfe von Alkohol und Wasser treten aus ihr in die zweite Blase, in welcher sie sich verdichten und deren Maische sie dadurch erwärmen. Aus dieser zweiten Blase, die jetzt eine weit alkoholreichere Maische erhält, entwickeln sich nun vermöge der durch die verdichteten Dämpfe der ersten Blase erzeugten Wärme von Neuem Alkohol- und Wasser-Dämpfe, und zwar erstere in grösserem Verhältniss gegen letztere, als es bei der ersten Blase der Fall war, theils weil diese zweite Blase eine an Alkohol reichere Flüssigkeit enthält, theils weil sie weniger stark als die erste erhitzt wird. Diese Alkohol- und Wasserdämpfe der zweiten Blase leitet man durch den Maischwärmer hindurch, der nichts anders ist, als eine Art von Kühlapparat, in welchem Maische (die hier nicht, wie in der zweiten Destillirblase, mit den Dämpfen selbst in Berührung kommt) die Stelle des Wassers vertritt. Die Dämpfe setzen einen grossen Theil ihrer latenten Wärme an die Maische ab, treten dann in einen Kühlapparat, in welchem sie durch *warmes* Wasser verdichtet werden, so dass in diesem Apparat fast blos Wasserdampf und

nur wenig Alkoholdampf verdichtet wird. Von hier aus treten die noch nicht verdichteten Dämpfe, in welchen jetzt die Menge des Alkohols gegen die des Wassers bedeutend vermehrt ist, in einen zweiten Kühlapparat, in welchem sie durch kaltes Wasser völlig verdichtet werden, und aus welchem sie als Spiritus von 0.88 bis 0.90 specif. Gewicht ausfliessen.

Wenn aller Alkohol aus der ersten, über dem Feuer stehenden Destillirblase abdestillirt ist (was man daran erkennt, dass, wenn man eine an derselben angebrachte Ableitungsröhre öffnet und die aus dieser ausströmenden Dämpfe in einem kleinen, neben der Destillirblase stehenden Kühlapparat sich verdichten lässt, die so erhaltene Flüssigkeit dasselbe specif. Gewicht, wie destillirtes Wasser hat), so lässt man die Flüssigkeit aus der ersten Blase ab, füllt sie mit der bereits heissen Flüssigkeit der zweiten Blase, und diese zweite Blase mit der gleichfalls schon erwärmten Flüssigkeit des Maischwärmers, so wie diesen letzteren mit frischer kalter Maische, giesst zugleich die in dem ersten Kühlapparat durch warmes Wasser verdichtete, alkoholhaltige Flüssigkeit in die Blasen zurück, und fängt nun von Neuem an, die erste Blase zu erhitzen, worauf, da die Flüssigkeiten der Blasen schon bedeutend erwärmt sind, die Destillation sehr bald wieder beginnt.

Dieser Apparat besteht daher eigentlich aus einer Destillirblase, 3 unvollkommenen und einem vollkommenen Kühlapparat. Die zweite Destillirblase stellt den ersten unvollkommenen Kühlapparat vor; anfangs, so lange die Flüssigkeit noch kalt ist, verdichten sich die Alkohol- und Wasserdämpfe der ersten Destillirblase ziemlich vollständig in demselben; in dem Maasse aber, in welchem sich die Flüssigkeit erwärmt, entweicht aus ihm eine gewisse Menge von Alkohol (nebst Wasser), theils von dem Alkohol, welchen er selbst enthält, theils von dem, welcher sich aus der ersten Blase in ihm verdichtet hat. Der Maischwärmer ist der zweite unvollkommene Kühlapparat, durch den man hauptsächlich bezweckt, einen Theil der latenten Wärme der Dämpfe zur Erwärmung der Maische zu benützen; und der dritte unvollkommene Kühlapparat ist derjenige, in welchem die Dämpfe durch warmes Wasser abgekühlt werden, wodurch der weniger flüchtige Wasserdampf in einem viel grös-

sern Verhältniss als der flüchtigere Alkoholdampf verdichtet wird, so dass nun die in dem vierten, durch kaltes Wasser abgekühlten vollkommenen Kühlapparat ein um so stärkerer Alkohol condensirt wird. Es ist einleuchtend, dass der im Anfang der Operation in diesem vierten Kühlapparat verdichtete Alkohol stärker (leichter) ist als der gegen das Ende verdichtete, sofern anfangs die Flüssigkeit in der zweiten Destillirblase und dem Maischwärmer kalt ist, mithin mehr Wasser im Verhältniss zum Alkohol verdichtet wird als später, wenn diese Flüssigkeiten sich erwärmt haben.

Die wichtigste Verunreinigung des Branntweins ist die mit *Fuselöl*. Die meisten Pflanzensubstanzen, welche zur geistigen Gährung verwendet werden, enthalten eine sehr geringe Menge von flüchtigen Oelen, welche zwar für sich bei bedeutend höherer Temperatur, als selbst das Wasser, kochen, aber sowohl mit Alkohol- als mit Wasserdämpfen sich verflüchtigen und dem Alkohol einen mehr oder weniger widrigen Geruch und Geschmack ertheilen. Diese Oele, deren Natur nach den verschiedenen Substanzen, aus welchen sie erhalten werden, verschieden ist, nennt man *Fuselöle*. Am stärksten tritt der Fuselgeschmack bei dem Korn- und Kartoffel-Branntwein hervor; doch auch der Weinbranntwein ist nicht frei von Fuselöl, nur hat dieses keinen so widrigen Geschmack, und vielleicht ist auch seine Menge gering. In grösserer Menge erhält man diese Fuselöle aus solchen gegohrenen Flüssigkeiten, wenn man, nachdem der Branntwein überdestillirt ist, zu destilliren fortfährt. — Daher erhält man auch durch die so eben angeführte verbesserte Destillationsmethode einen fuselfreieren Branntwein, weil die grösste Menge des Fuselöls theils in der zweiten Destillirblase, deren Temperatur nie sehr erhöht wird, zurückbleibt, theils im Maischwärmer condensirt wird. Ganz entfernt wird aber das Fuselöl auf diese Weise nicht, und selbst der aus einem solchen Branntwein dargestellte wasserfreie Alkohol enthält noch Fuselöl. — Ein solcher fuselölhaltiger Alkohol ist zu gewissen Zwecken gar nicht brauchbar; wen-

det man ihn z. B. bei der Untersuchung organischer Substanzen an, so bleibt, wenn Wasser zugesetzt und der Alkohol verdampft wird, neben der organischen Verbindung, die er aufgelöst hatte, Fuselöl zurück, und es ist dann oft nicht möglich, den Geschmack, Geruch und andere Eigenschaften einer solchen Verbindung zu bestimmen. Die beste Methode, den Branntwein vom Fuselöl zu befreien, ist die, denselben über eine hinreichende Menge von Kohle abzu-destilliren, welche das Fuselöl zurückhält. Blutlaugenkohle zeigt sich auch hier am wirksamsten; nach ihr kommt Knochenkohle, und am wenigsten wirksam ist Holzkohle; letztere wendet man jedoch gewöhnlich an, weil man sie leicht haben kann, ungefähr zu $\frac{1}{6}$ vom Volumen des Lutters und in gut ausgeglühtem Zustand. Die erste Hälfte des Destillats wird besonders aufgefangen, weil später ein fuselöhaltiger Branntwein überdestillirt. Ist das Destillat nicht ganz frei von Fuselöl, so wird es über eine neue, geringe Menge von Kohle abgezogen; die Asche der Kohle hält zugleich die etwa vorhandene Säure zurück.

Der Branntwein ist jetzt noch von seinem Wassergehalt zu befreien. Wird gewöhnlicher Branntwein so lange destillirt, als das Destillat noch ein specif. Gewicht von 0.895 bis 0.905 hat, so erhält man den *spiritus vini rectificatus*; destillirt man von diesem von Neuem etwa $\frac{1}{3}$ ab, so erhält man ein Destillat, dessen spec. Gew. 0.835 bis 0.845 ist, *spiritus vini rectificatissimus*. Durch blosser wiederholte theilweise Destillation lässt sich jedoch das spec. Gewicht des Alkohols nicht weiter als auf 0.825 herunterbringen. Um ihn völlig wasserfrei zu erhalten, muss man ihn über Körper abdestilliren, die eine sehr grosse Affinität zum Wasser haben und doch nicht zersetzend auf den Alkohol einwirken. Säuren, welche, wie z. B. die Schwefelsäure, eine grosse Affinität zum Wasser besitzen, entziehen dem Alkohol nicht bloß das beigemengte Wasser, sondern veranlassen ausser-

dem die Bildung von Wasser auf Kosten der Elemente des Alkohols selbst, zersetzen auf diese Weise denselben und können daher zur Entwässerung nicht gebraucht werden. Salze, welche ihr Krystallwasser verloren haben, wie calcinirter Gyps, verwittertes Glaubersalz, entziehen einem wässerigen Alkohol Wasser, aber bei weitem nicht alles Wasser, wenn sie, mit Krystallwasser einmal verbunden, keine Neigung haben, weitere Mengen von Wasser aufzunehmen. Salze dagegen, welche an der Luft zerfließen, wie Chlorcalcium und einfach-kohlensaures Kali, sind vor allen andern Körpern zur Entwässerung des Alkohols geeignet. Alkalien können ebenfalls gebraucht werden, aber die stärkeren, Kali und Natron, zersetzen den Alkohol. Mittelst gebrannten Kalks, den man mit Alkohol von 0.84 löscht und wovon man dann einen Theil Alkohol abdestillirt, erhält man einen ziemlich wasserfreien Alkohol; man kann auch den ungelöschten Kalk in einer flachen Schale neben eine andere flache Schale, die gewöhnlichen Alkohol enthält, unter die Luftpumpe stellen und die Luft so verdünnen, dass der Alkohol fast siedet: nach einigen Tagen ist der Alkohol beinahe wasserfrei.

Die völlige Entwässerung des Alkohols wird leichter durch Chlorcalcium, als durch kohlensaures Kali bewerkstelligt. Man schüttelt gleiche Theile Alkohol von 0.833 (*spiritus vini rectificatissimus*) und geschmolzenen, grob gepulvertes Chlorcalcium, giesst die erhaltene klare Auflösung des Chlorcalciums in Alkohol in einen Destillirapparat (z. B. Kolben mit Helm) und destillirt die Hälfte von dem Volumen des angewandten Alkohols ab. Oder man schüttelt den Alkohol so lange mit trockenem kohlensaurem Kali, als dieses noch feucht wird, und destillirt ihn hierauf über sein 3 bis 4 faches Gewicht geglühtes kohlensaures Kali so lange ab, als er wasserfrei übergeht. — Wasserfrei ist der Alkohol, wenn er bei $+15^{\circ}$ ein specif. Gewicht von 0.7947 hat. Das Fuselöl ist zwar specifisch leichter als Brannt-

wein, aber schwerer als wasserfreier Alkohol; Branntwein wird daher leichter durch Fuselöl und wasserfreier Alkohol schwerer. Der aus fuselölhaltigem Alkohol dargestellte wasserfreie Alkohol hat daher immer ein grösseres spec. Gewicht als 0.7947 bei + 15.

Sömmering hat die sehr interessante Entdeckung gemacht, dass wasserhaltiger Alkohol, der in einem Gefäss, welches mit einer thierischen Blase zugebunden ist, oder in einer thierischen Blase selbst eingeschlossen sich befindet, Wasser verliert, und nach einer gewissen Zeit beinahe ganz wasserfrei wird. Zu dieser Entdeckung führte ihn die Beobachtung, dass der zur Aufbewahrung anatomischer Präparate dienende Alkohol stärker wird, wenn die Glasgefässe mit Blase verschlossen sind. Die innere Fläche der Blase wird nemlich anfangs bloß durch das Wasser des Alkohols benetzt, welches durch die Blase beständig hindurchgeht und auf deren äusserer Fläche verdunstet; so wie man an der Blase den Geruch des Alkohols stark bemerkt, hat dieser die grösste Stärke erreicht, welche er auf diese Weise zu erreichen vermag; er enthält dann nur noch 4—2 proc. Wasser. Man kann daher ohne alle Kosten in kurzer Zeit eine grosse Menge sehr starken Alkohol erhalten, wenn man mehrere Blasen (Harnblasen von Rindern oder Schweinen, die man vorsichtig von anhängendem Fett reinigt, hierauf mit einer dünnen Schicht von Hausenblaselösung überzieht und trocknet) mit wässerigem Alkohol füllt, hierauf wohlverschlossen in einem warmen trockenen Raume (über einer erwärmten Sandcapelle, oder in der Nähe eines geheizten Ofens) aufhängt. Nach 6—12 Tagen hat der Alkohol das Maximum der Stärke. Um ein reineres Product zu erhalten, welches man nicht umzudestilliren nöthig hat, kann man die Blasen einmal mit Alkohol füllen, den man nach einiger Zeit herausnimmt. Dieser Alkohol hat einige Substanzen aus der Blase gelöst und muss destillirt werden;

füllt man sie hierauf mit neuem Alkohol, so löst dieser keine bemerkbare Menge von fremdartigen Substanzen mehr auf.

Eigenschaften des wasserfreien (absoluten) Alkohols.

Wasserhelle, sehr leichtflüssige Flüssigkeit von 0.7947 spec. Gew. bei $+ 15^{\circ}$, von angenehmem Geruch und stark durchdringendem, fast brennendem Geschmack; bewirkt in kleinerer Menge Munterkeit, bringt in grösserer Rausch hervor und tödtet in noch grösserer Menge, auch wenn er bedeutend mit Wasser verdünnt ist. Wird bei keiner Temperatur über $- 59^{\circ}$ fest, scheint überhaupt nie in den festen Zustand gebracht worden zu seyn. Siedet beim mittleren Druck der Atmosphäre bei 76° bis 78° .

In höherer Temperatur, wenn man z. B. den Alkohol langsam durch eine glühende Porzellanröhre treibt, zersetzt sich der Alkoholdampf, es erzeugt sich ein theils krystallisirtes, theils flüssiges und braunes Oel, Wasser, etwas Essigsäure, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, kohlen-saures Gas und Kohle, die sich in der Röhre absetzt.

An der Luft verbrennt der Alkohol, wenn er entweder durch den elektrischen Funken oder durch einen flammenden Körper entzündet wird, mit blauer, schwach leuchtender Flamme, wobei er aber viel Wärme erzeugt, zu Kohlensäure und Wasser, es setzt sich dabei etwas Russ ab; wasserhaltiger Alkohol brennt zwar schwieriger, aber ohne Absatz von Russ. Alkohol, der in Sauerstoffgas brennt, entwickelt eine ausserordentlich grosse Hitze, durch welche man höchst schwerschmelzbare Körper in Fluss bringen kann, indem man dieselben in die Flamme einer durch Sauerstoffgas angeblasenen Weingeistlampe hält. — Ein durch den elektrischen Funken entzündetes Gemeng von Alkoholdampf und Sauerstoffgas brennt mit sehr heftigem Knall ab. Höchst merkwürdig ist die *langsame Verbrennung*, die der Alkohol unter verschiedenen Umständen, z. B. bei der sogenannten Essiggährung erleidet, wobei er durch den

Sauerstoff der Luft zuletzt in Wasser und Essigsäure zersetzt wird. Ich werde hierauf später zurückkommen.

Alkohol und Wasser haben eine bedeutende Affinität zu einander, was schon daraus ersichtlich ist, dass man Stoffe, die im Alkohol, nicht aber im Wasser, und Stoffe, die im Wasser, nicht aber im Alkohol löslich sind, im ersten Fall durch Wasser (Harz in Alkohol gelöst), im letzten durch Alkohol (schwefelsaures Kali in Wasser gelöst), niederschlagen kann, wobei mithin das Wasser oder der Alkohol eine grössere Affinität zum Alkohol oder Wasser äussert, als der mit dem Alkohol oder Wasser verbundene Stoff. Auch entwickelt sich beim Vermischen von Alkohol und flüssigem Wasser Wärme; beim Vermischen von Alkohol mit Schnee entsteht jedoch Kälte. Wasserfreier Alkohol verdichtet Wasserdampf aus der Luft und wird dadurch specifisch schwerer; man muss ihn daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahren. *Alkohol und Wasser lassen sich in jedem Verhältniss mit einander mischen.* Wird absoluter Alkohol mit irgend einer Menge von Wasser vermischt, so erfolgt immer (unter Wärmeentwicklung) Verdichtung, d. h. die Flüssigkeiten nehmen nach ihrer Vermischung einen kleineren Raum ein, als vor ihrer Vermischung; diese Verdichtung ist jedoch verhältnissmässig geringer, wenn die Menge des Wassers gegen die des Alkohols bis auf einen gewissen Grad zugenommen hat, so dass, wenn man wässerigen Alkohol mit Wasser vermischt, sogar eine Ausdehnung statt finden kann, ungeachtet auch noch in diesem Fall die Vermischung von einer Wärmeentwicklung begleitet ist. Thillaye fand, dass wenn man einen sehr wässerigen Alkohol z. B. von 0.954 spec. Gew. bei + 15° mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt, das spec. Gewicht der Mischung 0.9768 wird, während es, wenn keine Ausdehnung statt gefunden hätte, 0.9770 seyn müsste. Würde man aber den wasserfreien Alkohol, der

in dem Spiritus von 0.954 spec. Gewicht enthalten ist, mit der ganzen Wassermenge, nemlich mit derjenigen, welche der Spiritus enthält und derjenigen, welche man dem Spiritus beigemischt hatte, *auf einmal* vermischen, so würde allerdings Verdichtung statt finden. — Nach Yelin siedet Alkohol, welcher 3 proc. Wasser enthält, bei etwas niedrigerer Temperatur, als wasserfreier Alkohol; er erklärt hieraus die Thatsache, dass ein beinahe wasserfreier Alkohol bei theilweiser Destillation zuerst wasserhaltigen, und erst zuletzt wasserfreien Alkohol überdestilliren lässt. Wahrscheinlich hat jedoch diese Erscheinung ihren Grund in dem Gesetz, dass eine bei einer gewissen Temperatur elastische Flüssigkeit die Verdampfung einer andern *unter deren Siedpunkt* veranlasst, so dass also der durch Erhitzen des wässerigen Alkohols erzeugte Alkoholdampf die Erzeugung einer gewissen Menge von Wasserdampf unter dem Siedpunkt des Wassers veranlasst, und beiderlei Dämpfe sich als wässeriger Alkohol verdichten. Das ist auch der Grund, warum man durch blosse Destillation eines wässerigen Alkohols nie wasserfreien Alkohol erhält.

Der Alkohol geht mit einer sehr grossen Menge von Körpern, einfachen und zusammengesetzten, organischen und unorganischen, Verbindungen ein; einige Körper lösen sich nur in wasserfreiem, wenig oder gar nicht in wasserhaltigem, andere nur in wasserhaltigem, und wenig oder gar nicht in wasserfreiem Alkohol auf. Hierdurch wird der Alkohol für die Trennung verschiedener Körper von einander so ausserordentlich wichtig. Der Alkohol verschluckt die Gasarten, und zwar im Allgemeinen auf eine dem Wasser entsprechende Weise, d. h. er verschluckt solche Gase in grösserer Menge, welche auch vom Wasser in grosser Menge verschluckt werden, und umgekehrt. So verschluckt er in geringer Menge Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, Stickoxydulgas, Stickoxydgas, Kohlenoxydgas, ölerzeugen-

des Gas, kohlensaures Gas u. s. f., in grösserer Schwefelwasserstoffgas, schwefligsaures Gas u. s. f., in sehr grosser Menge Ammoniakgas, salzsaures Gas, Fluorborgas u. s. f. — Mit Kohlenstoff, Bor, Silicium, Metallen als solchen (die sehr leicht oxydirbaren werden von ihm oxydirt, und dann, zum Theil als Oxyde, gelöst) geht der Alkohol keine Verbindung ein. Schwefel und Phosphor löst er in geringer Menge auf, in um so grösserer aber, je wasserfreier er ist. — Jod wird vom Alkohol in grosser Menge zu einer dunkel rothbraunen Flüssigkeit gelöst, aus welcher Wasser krystallisirtes Jod fällt; bald erzeugt sich aber, durch Zersetzung des Alkohols, Jodwasserstoffsäure und Jodwasserstoffäther. — Brom und Chlor werden zwar in grosser Menge vom Alkohol aufgenommen, es erfolgt aber nicht einmal eine vorübergehende Verbindung, indem der Alkohol sogleich zersetzt wird. Ich werde später auf die Producte dieser Zersetzung zurückkommen. Die Verbindungen des Schwefels, Chlors, Broms, Jods mit Kohlenstoff sind im Alkohol löslich. — Die meisten Säuren, sowohl die unorganischen als die organischen, werden vom Alkohol gelöst, oder lassen sich sogar mit demselben, sofern sie zuvor in Wasser gelöst sind, in jedem Verhältniss mischen, und zwar wird in der Mehrzahl der Fälle weder Säure noch Alkohol verändert, namentlich erfolgt keine Veränderung, wenn *organische Säuren in der Kälte* in Alkohol gelöst werden; bei einigen erfolgt eine solche bei Einwirkung von Wärme (Essigsäure). Einige starke, entweder mit grosser Affinität zum Wasser begabte, oder leicht zersetzbare unorganische Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. s. f.), zersetzen jedoch den Alkohol zum Theil schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme. Auf alle diese Zersetzungen, die zu den interessantesten gehören, welche organische Verbindungen erleiden, werde ich bald zurückkommen. — Von Salzbasen löst der Alkohol fürs erste alle or-

ganische auf, und wir haben gesehen, dass die Darstellung und Reinigung dieser Salzbasen einem grossen Theil nach auf deren Löslichkeit in Alkohol beruht. Von unorganischen Salzbasen löst er nur einige Alkalien, namentlich Kali und Natron; von den übrigen Alkalien nimmt er nur eine geringe Menge auf, und sowohl Erden als schwere Metalloxyde sind in ihm fast ohne Ausnahme unlöslich. — Der Alkohol löst ferner eine Menge Salze auf (den Begriff von Salz in weiterem Sinn genommen, so dass auch die Verbindungen des Chlors, Jods, Fluors, Cyans, Schwefels u. s. f. mit Metallen zu den Salzen gezählt werden); namentlich löst er gerade von denjenigen salzartigen Verbindungen, welche durch Wasser als in Wasserstoffsäure und Oxyd zersetzbar gedacht werden können, sehr viele auf. Uebrigens löst der Alkohol eine viel geringere Anzahl von Salzen auf, als das Wasser; mehrere Verbindungen gewisser sehr brennbarer, sauerstoffarmer organischer Säuren, namentlich der fetten Säuren mit Salzbasen jedoch, die im Wasser wenig oder gar nicht löslich sind, sind im Alkohol leichtlöslich. Auch löst der Alkohol die in ihm löslichen Salze gewöhnlich in geringerer Menge als das Wasser, und er löst im Allgemeinen um so weniger Salz auf, je wasserfreier er ist, wobei jedoch die eben genannte Ausnahme zu bemerken ist. Von dieser Ausnahme abgesehen, gilt ferner die Regel, dass alle im Wasser unlösliche oder schwerlösliche, so wie die meisten verwitternden Salze im Alkohol unlöslich, dagegen alle zerfliesslichen Salze (mit Ausnahme des einfach-kohlensauren Kalis) im Alkohol besonders leichtlöslich sind. Der Alkohol löst endlich auch eine Menge indifferente (weder saure noch basische) organische Verbindungen, z. B. fette Substanzen, flüchtige Oele, Harze, die meisten Zuckerarten u. s. f. auf.

Nachdem wir die Verbindungen des Alkohols im Allgemeinen betrachtet, und von den Zersetzungen desselben bis jetzt nur einer einzigen, nemlich seiner Zersetzung durch den Sauerstoff bei erhöhter Temperatur, welche bei seiner raschen Verbrennung erfolgt, und welche gewissermassen zu seiner unmittelbarsten Charakteristik gehört, Erwähnung gethan haben, betrachten wir nun die übrigen Zersetzungen des Alkohols und die dabei sich bildenden Producte. Unter diesen Zersetzungen verdienen diejenigen vorangestellt zu werden, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohol erfolgen, weil sie in vielfacher Beziehung höchst interessant sind.

Aetherarten.

Es ist oben (S. 581. 582.) angeführt worden, dass der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Alkohol so zusammengesetzt ist, dass man ihn als eine Verbindung von 2 At. ölbildendem Gas mit 1 At. Wasser, oder von 4 At. ölbildendem Gas mit 2 At. Wasser betrachten kann, dass ferner der Aether eine solche Zusammensetzung hat, dass er als eine Verbindung von 4 At. ölbildendem Gas mit 1 At. Wasser betrachtet werden kann. Legt man daher zu dem einen Atom Wasser des Aethers noch ein zweites hinzu, so erhält man Alkohol, und der Alkohol kann mithin als ein Hydrat des Aethers, beide, Alkohol und Aether, aber können als Hydrate des ölbildenden Gases betrachtet werden.

Seitdem man durch genaue Analysen die elementare Zusammensetzung des Alkohols und Aethers ausgemittelt hatte, konnte demnach kein Zweifel mehr darüber statt finden, dass der Alkohol durch Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden, in Aether sich verwandeln werde; es fragte sich nur, *wie, durch welche Kräfte*, diese Wasserentziehung oder (um jeden Schein einer Hypothese entfernt zu halten) diese

diese Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnisse bewerkstelligt werde?

Man hat gefunden, dass durch keine andere Körper, als durch Säuren, Aether aus Alkohol erzeugt werden kann, dass alle andere Substanzen, auch wenn sie, wie z. B. Chlorcalcium, kaustisches Kali, eine sehr grosse Affinität zum Wasser besitzen, ganz unwirksam sind; dass namentlich Chlorcalcium dem wässerigen Alkohol zwar alles *beigemengte* Wasser entzieht, seine Wirkung aber *nie* bis zur Aetherbildung auszudehnen vermag, auf welche Weise man auch den Versuch anstellen mag. Schon aus diesem Grunde musste die Annahme sehr zweifelhaft erscheinen, dass die Säuren vermöge ihrer *Affinität zum Wasser* den Alkohol in Aether verwandeln.

Die Wirkung der Säuren auf den Alkohol ist eine sehr verschiedene.

1) Einige Säuren erzeugen aus Alkohol reinen, isolirten Aether, C^4H^5O , wenigstens ist dieses das Endresultat ihrer Einwirkung auf den Alkohol. Diese Säuren sind die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorborsäure, — lauter kräftige, wenig flüchtige, oder sogar in hohem Grade feuerbeständige Säuren.

2) Andere Säuren erzeugen zwar, bei ihrer Einwirkung auf Alkohol, Aether, *aber dieser Aether tritt nicht im Zustand von Freiheit auf*, sondern in chemischer Verbindung mit der unzersetzten oder mit der auf eine niederere Oxydationsstufe zurückgeführten, *wasserfreien* Säure. — So entstehen bei der Einwirkung von Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure auf Alkohol Verbindungen, die man als aus wasserfreier Säure und Aether bestehend betrachten kann, die übrigens, wie aus dem Angeführten erhellt, ebensowohl als Verbindungen von wasserfreier Säure mit ölbildendem Gas und Wasser in dem zur Aethererzeugung erforderlichen

Verhältniss betrachtet werden können. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol entsteht eine Verbindung, die als aus untersalpetriger Säure und Aether zusammengesetzt betrachtet werden kann. Sehr schwache Säuren, wie Benzoësäure und einige andere vegetabilische Säuren sind sogar nicht im Stande, ohne Mitwirkung einer stärkern Säure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, durch ihre Einwirkung auf Alkohol eine solche Verbindung von wasserfreier Säure und Aether zu erzeugen, und auch bei der Einwirkung der Essigsäure und Oxalsäure auf Alkohol wird die Bildung einer solchen Verbindung durch die Gegenwart einer stärkeren Säure ausnehmend begünstigt. — Es ist sehr merkwürdig, dass alle diese Verbindungen von wasserfreier Säure und Aether *völlig neutral* sind, so dass man den Aether, ungeachtet er an sich eine durchaus indifferente Substanz ist, aus diesem Grunde als eine kräftige Salzbasis betrachten könnte.

3) Die Wasserstoffsäuren endlich erzeugen bei ihrer Einwirkung auf Alkohol keinen Aether, oder keine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem relativen Verhältniss, in welchem diese Elemente im Aether auftreten, vielmehr zersetzen sie den Alkohol in ölerzeugendes Gas und Wasser und treten, indem sie das Wasser ausscheiden, mit dem ölerzeugenden Gas in Verbindung. Wenn z. B. Salzsäure auf Alkohol einwirkt, so kann man sich vorstellen, dass der Alkohol in ölerzeugendes Gas und Wasser zerfalle und ersteres mit salzsaurem Gas in Verbindung trete; etwas Analoges findet bei der Einwirkung von Brom- und Jod-Wasserstoffsäure auf Alkohol statt. — Auch diese Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit ölbildendem Gas sind *völlig neutral*, so dass man auch das ölbildende Gas als Salzbasis betrachten könnte, wie dieses von einigen Chemikern geschehen ist, welche aus diesem Grunde der Ansicht den Vorzug geben, nach

welcher die unter n^o. 2. angeführten neutralen Verbindungen nicht als Verbindungen wasserfreier Säuren mit Aether, sondern als Verbindungen wasserfreier Säuren mit ölbildendem Gas und Wasser, gleichsam als Salze mit Krystallwasser, betrachtet werden.

Die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit ölbildendem Gas sind daher insofern den unter n^o. 2. angeführten Verbindungen, z. B. der Verbindung der wasserfreien Essigsäure oder Oxalsäure mit Aether oder mit ölbildendem Gas und Wasser, analog, als in beiderlei Arten von Verbindung die Säure als Bestandtheil enthalten ist. Aber eine noch grössere Analogie findet in der That zwischen diesen Verbindungen und dem eigentlichen Aether selbst statt, man mag nun letzteren als eine ternäre Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, als C^+H^5O , oder als eine binäre Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser, als $C^+H^+ + HO$ betrachten. Setzt man nemlich in den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit ölbildendem Gas, anstatt des Atoms des elektronegativen Radikals der Wasserstoffsäure ein Atom Sauerstoff, so erhält man Aether. Die Verbindung der Salzsäure z. B. mit ölbildendem Gas ist $C^+H^+ + HCl$, oder C^+H^5Cl ; im ersteren Fall vertritt Salzsäure die Stelle des Wassers, im letztern Chlor die Stelle des Sauerstoffs in dem Aether; die Verbindung von Salzsäure mit ölbildendem Gas verhält sich dann zum Aether ungefähr wie sich Chlorkohlenoxyd zu Kohlensäure verhält.

Bevor wir jedoch in dieser Erörterung fortfahren, ist es nöthig, einiges über das Wort Aether selbst zu sagen. — Früher kannte man blos den eigentlichen Aether, den man aus Schwefelsäure und Alkohol darstellte, der sich durch seinen durchdringenden Geruch, geringes specif. Gewicht und grosse Flüchtigkeit auszeichnete. Man nannte ihn daher *Schwefelsäure-Aether* oder *Schwefeläther*, ein Name, der leicht zu

der falschen Meinung Veranlassung geben konnte, als ob dieser Aether Schwefelsäure enthalte, während er doch nichts anderes ist, als Alkohol *minus* Wasser. — Später entdeckte man, dass bei der Einwirkung auch anderer Säuren auf Alkohol, dem Schwefeläther ähnliche, durchdringend riechende und ausgezeichnet flüchtige Substanzen von geringem specif. Gewicht gebildet werden, die man, ohne noch mit ihrer Zusammensetzung näher bekannt zu seyn, durch den Namen der Säure, welche sie hervorbrachte, von dem Schwefeläther unterschied; z. B. Salpetersäure - Aether, Essigsäure - Aether, Salzsäure - Aether, oder kürzer Salpeter-, Essig-, Salz-Aether. Noch später fand man, dass in die Zusammensetzung aller dieser Aetherarten die Säure eingeht, durch deren Einwirkung auf Alkohol sie gebildet werden. Hierdurch fanden sich einige Chemiker bewogen, diese säurehaltigen Aetherarten durch den Namen *Naphthen* von dem eigentlichen, säurefreien *Aether* $C^4H^{10}O$, welcher sowohl bei der Einwirkung der Schwefelsäure als der Phosphorsäure, Arseniksäure und des Fluorbors auf Alkohol gebildet wird, zu unterscheiden. Dann erhalten aber Verbindungen den gleichen Namen, die einander nicht völlig analog sind, insofern die Aether der Wasserstoffsäuren als Verbindungen von (wasserfreier) Säure mit ölbildendem Gas, die übrigen, säurehaltigen Aether aber als Verbindungen von wasserfreier Säure entweder mit Aether oder mit ölbildendem Gas und Wasser zu betrachten sind. Wir werden daher die Benennung Aether für alle Aetherarten beibehalten, um so mehr, da die Aetherarten, welche die Wasserstoffsäuren bilden, eine so grosse Analogie in Absicht auf Zusammensetzung mit dem eigentlichen Aether zeigen, und zwar werden wir den eigentlichen Aether, der durch Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Fluorbor auf Alkohol gebildet wird, schlechtweg *Aether* nennen, die übrigen Aetherarten aber durch Beisetzung des ganzen oder ab-

gekürzten Namens der Säure, welche in die Zusammensetzung des Aethers eingeht, unterscheiden, z. B. Salzsäure-Aether oder Salzäther, Essigsäure-Aether oder Essigäther u. s. f. — Endlich lernte man Verbindungen kennen, welche in Absicht auf Entstehungsweise und Zusammensetzung den aus Säure und Aether bestehenden Aetherarten ganz analog sich zeigen, und die man daher ebenfalls Aether nannte, ungeachtet sie wenig oder gar nicht flüchtig sind, keinen oder einen schwachen Geruch besitzen, und schwerer als Wasser sind; hieher gehören der Oxalsäure-Aether, der Benzoësäure Aether, der Citronensäure-Aether u. a.

Man hat demnach dreierlei Arten von Aether zu unterscheiden: 1) den eigentlichen Aether C^4H^5O , 2) die wasserstoffsäuren Aether, C^4H^5R oder $C^4H^+ + HR$, wenn R das Radical der Wasserstoffsäure bedeutet, und 3) die sauerstoffsäuren Aether $C^4H^5O + A$, wenn A eine wasserfreie Sauerstoffsäure (Oxalsäure, Essigsäure u. s. f.) bedeutet.

Man hat sogar den Begriff von Aether zum Theil noch viel weiter ausgedehnt, und nicht bloß Verbindungen des ölbildenden Gases mit Körpern, die keine Säuren sind, sondern selbst solche Verbindungen, die den Kohlenstoff und Wasserstoff in einem andern Verhältniss als das ölbildende Gas enthalten, Aether genannt. So hat man dem Oel des ölbildenden Gases (vergl. S. 204.), das man wenigstens, sofern bloß seine elementare Zusammensetzung berücksichtigt wird, als eine Verbindung von Chlor und ölbildendem Gas betrachten kann, den Namen *Chloräther* gegeben, und auch die sehr flüchtige Substanz, welche bei der Zersetzung des Chloräthers durch in Alkohol gelöstes Kali gebildet wird, und die weniger Wasserstoff enthält, als zur Erzeugung von ölbildendem Gas erfordert wird, wurde Aether genannt.

Ungeachtet angenommen werden kann, dass der Aether in die Zusammensetzung der Sauerstoffsäuren haltigen Aetherarten als Bestandtheil eingehe, so lässt sich doch aus

diesen letzteren auf keine andere Weise, als durch Schwefelsäure (vielleicht auch durch Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorborsäure), Aether ausscheiden, durch eine Säure also, welche für sich mit Alkohol Aether erzeugt. Behandelt man irgend einen säurehaltigen Aether, es mag nun ein Wasserstoffsäure- oder ein Sauerstoffsäure-Aether seyn, mit einer starken Salzbasis z. B. Kali, so erhält man ein aus Kali und der Säure des Aethers bestehendes Salz, *aber keinen Aether, sondern Alkohol*. Salzsäureäther zerfällt auf diese Weise in Chlorkalium und Alkohol, Essigsäureäther in essigsaureres Kali und Alkohol. Diese Zersetzung erfolgt besonders leicht bei denjenigen Aetherarten, in deren Zusammensetzung eine Sauerstoffsäure eingeht. Daher hielt man auch früher diese Aetherarten für Verbindungen von Säure mit Alkohol, und dass sie wirklich Verbindungen von wasserfreier Säure mit Aether seyen, konnte nur durch die Elementaranalyse bewiesen werden.

Es war ein wichtiger Gegenstand der Untersuchung, ob nicht auch die Schwefelsäure selbst mit Aether eine den säurehaltigen Aetherarten analoge Verbindung zu bilden fähig sey? Dieses ist in der That der Fall. Wird Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, so bildet sich, ohne dass man nöthig hat, die Flüssigkeit zu erwärmen, eine Säure, die man lange für Unterschwefelsäure (vergl. S. 157.) verbunden mit einer organischen Materie, gehalten hat, weil sie, wie diese, die Eigenschaft besitzt, mit allen Salzbasen im Wasser lösliche Salze zu bilden. Diese Säure ist aber eine Verbindung von 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure mit 1 Atom Aether, $2 \text{S} + \text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ oder $2 \text{S} + \text{C}^4\text{H}^+ + \text{H}$ (sofern man den Aether als eine Verbindung von 4 At. ölbildendem Gas mit 1 At. Wasser betrachtet); sie ist daher, abgesehen von ihrer sauren Natur, ein *wahrer Schwefelsäure-Aether*, analog den sauerstoffsäuren Aetherarten,

nur dass sie, statt wie diese 1 Atom Säure zu enthalten, 2 At. Säure auf 1 At. Aether enthält. Verbindet sich 1 At. dieser Säure (die gewöhnlich den Namen *Weinschwefelsäure*, oder *Schwefelweinsäure*, *acide sulfovinique*, führt, und die man mit vollem Recht *Aetherschwefelsäure* nennen kann) mit 1 At. einer Basis, die 1 At. Sauerstoff enthält, so entsteht ein *neutrales* weinschwefelsaures Salz, in welchem sich mithin 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Basis verbunden finden. Dieses Verhalten stimmt aber ganz mit der Ansicht überein, nach welcher 1 At. Aether, oder (da 1 At. Aether als eine Verbindung von 4 At. ölbildendem Gas mit 1 At. Wasser betrachtet werden kann) 4 At. ölbildendes Gas eine Salzbasis darstellen, welche das Aequivalent ist von 1 At. einer oxydirten Salzbasis, die 1 At. Sauerstoff enthält. Ein neutrales weinschwefelsaures Salz kann nemlich betrachtet werden als ein Doppelsalz, bestehend aus 1 At. einer neutralen schwefelsauren Salzbasis und 1 At. neutralem schwefelsaurem Aether oder neutralem schwefelsaurem ölbildendem Gas, als $(\ddot{S} + \ddot{R}) + (\ddot{S} + C^4H^5O)$ oder

als $(\ddot{S} + \ddot{R}) + (\ddot{S} + C^4H^+ + H)$, wenn \ddot{R} eine oxydirte Basis bezeichnet, welche 1 At. Sauerstoff enthält. Die Weinschwefelsäure selbst lässt sich daher als eine Verbindung von Schwefelsäure mit neutralem schwefelsaurem Aether oder mit neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (ölbildendem Gas) und Wasser betrachten. Dieser neutrale schwefelsaure Aether, der aber isolirt, wenigstens in reinem Zustande, noch nicht erhalten worden zu seyn scheint, ist ein wahrer, den sauerstoffsäuren Aetherarten (Oxaläther, Essigäther u. s. f.) vollkommen analoger *Schwefelsäure-Aether*. Ungeachtet aber die Weinschwefelsäure als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit neutralem schwefelsaurem Aether, nicht mit neutralem schwefelsaurem Alkohol betrachtet werden muss, so zersetzt sie sich doch beim *Kochen mit Wasser* oder beim *Kochen der wäs-*

serigen Lösungen ihrer Salze, in Schwefelsäure und *Alkohol*, indem der bei der Zersetzung der Säure freiwerdende Aether sich in seinem *status nascens* mit den Elementen des Wassers zu Alkohol verbindet.

Ein anderes, sehr merkwürdiges Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol ist das *schwefelsaure Weinöl*. Dieses bildet sich bei der Destillation von $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol, so wie bei der Destillation des getrockneten weinschwefelsauren Kalks, und bei der Zersetzung wasserfreier weinschwefelsaurer Salze mittelst wasserfreier Salzbasen (gebranntem Kalk). Es besteht aus Schwefelsäure, ölbildendem Gas und den Elementen des Wassers, enthält aber letztere nicht in hinreichender Menge, um mit dem ölbildenden Gas Aether zu erzeugen. Man kann daher das neutrale schwefelsaure Weinöl nicht als eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether, sondern als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aether mit neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (ölbildendem Gas) betrachten. Das schwefelsaure Weinöl repräsentirt daher gleichsam die beiden Aetherarten, die sauerstoffsäuren und wasserstoffsäuren, denn der eine Bestandtheil desselben, der neutrale schwefelsaure Aether, wäre den sauerstoffsäuren, der andere, der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff, den wasserstoffsäuren Aetherarten (sofern man von dem Unterschied zwischen Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren absieht) analog. — Die Zersetzungen des schwefelsauren Weinöls sind nicht minder merkwürdig als seine Zusammensetzung. Bleibt es längere Zeit, bei der gewöhnlichen Temperatur, mit Wasser in Berührung, so zersetzt es sich, indem die mit dem Kohlenwasserstoff verbundene Schwefelsäure mit dem neutralen schwefelsauren Aether in Verbindung tritt, in Weinschwefelsäure und in Kohlenwasserstoff; aber dieser letztere scheidet sich nicht in Form von ölbildendem Gas, sondern in Form einer theils flüssigen, öltarti-

gen — süßes *Weinöl*, *huile douce de vin* —, theils festen, krystallisirten Substanz *) aus, welche beide Substanzen ganz dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas haben.

Nach *Dumas* erhält man bei der Analyse des schweren (schwefelsauren) Weinöls immer abweichende Resultate; er erklärt es für ein Gemeng von neutralem schwefelsaurem Aether $\text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^2\text{O}$ mit variablen Mengen eines Kohlenwasserstoffs C^2H^2 . Er vermuthet daher, dass bei der Zersetzung des schweren Weinöls durch Wasser, wobei Weinschwefelsäure entsteht und Kohlenwasserstoff (leichtes Weinöl, Aetherin) ausgeschieden wird, zugleich Alkohol gebildet werde, indem dann die Weinschwefelsäure (sofern das schwere Weinöl Kohlenwasserstoff, nicht schwefelsauren Kohlenwasserstoff enthalten würde) blos auf Kosten des neutralen schwefelsauren Aethers erzeugt werden würde, und es mithin wahrscheinlich wäre, dass indem ein Theil dieses schwefelsauren Aethers seine Schwefelsäure an einen andern Theil abtritt, um sauren schwefelsauren Aether (Weinschwefelsäure) zu erzeugen, der frei werdende Aether in seinem status nascens als Alkohol zum Vorschein kommen sollte.

Was die Bildung der Weinschwefelsäure noch viel interessanter macht, ist die Thatsache, dass auch bei der Einwirkung von concentrirter Phosphorsäure auf Alkohol eine der Weinschwefelsäure analoge Säure, die *Weinphosphorsäure* gebildet wird. Diese Säure ist, sofern das Atom der Phosphorsäure durch $\text{PO}^{2\frac{1}{2}}$ ($\ddot{\text{P}}$) dargestellt wird, der Weinschwefelsäure vollkommen analog zusammengesetzt, denn sie besteht dann aus 2 At. Phosphorsäure und 1 At. Aether, und ist $2 \ddot{\text{P}} + \text{C}^2\text{H}^2\text{O}$, oder $2 \ddot{\text{P}} + \text{C}^2\text{H}^2 + \text{H}$. Be-

*) Sowohl diesem flüssigen, öartigen Körper, als der festen, krystallisirten Substanz hat man den Namen *Aetherin* gegeben, weil man sich vorstellen kann, dass sie in Verbindung mit Wasser den gewöhnlichen Aether, und in Verbindung mit Wasserstoffsäuren die wasserstoffsäuren Aetherarten bilden. — Man könnte übrigens ebenso gut das ölbildende Gas selbst Aetherin nennen.

trachtet man dagegen 1 Atom Phosphorsäure als P^2O^5 (\ddot{P}), so hat die Weinphosphorsäure eine von der Weinschwefelsäure verschiedene Zusammensetzung, indem sie dann nur aus 1 Atom Phosphorsäure und 1 At. Aether besteht, und durch $\ddot{P} + C^+H^5O$ oder durch $\ddot{P} + C^+H^+ + H$ repräsentirt wird. Wie man aber auch die Phosphorsäure betrachten mag, so zeigt sich die Weinphosphorsäure (Aetherphosphorsäure) darin von der Weinschwefelsäure verschieden, dass der in die Zusammensetzung der ersteren eingehende Aether keinen Einfluss auf ihre Sättigungscapacität hat, insofern sie mit der gleichen Menge von Basis ein neutrales Salz bildet, welche die in ihr enthaltene Phosphorsäure aufnehmen würde, um ein neutrales Salz zu bilden. Ist die Phosphorsäure \ddot{P} , so bildet 1 Atom derselben mit 1 At. Basis ein neutrales Salz, und eben so bildet 1 At. Phosphorweinsäure, welches 2 At. von \ddot{P} enthält, indem es sich mit zwei Atomen Basis verbindet, ein neutrales Salz. Ein Atom eines neutralen weinphosphorsäuren Salzes entspricht daher in der Ansicht, nach welcher die Phosphorsäure \ddot{P} ist, zwei Atomen eines neutralen phosphorsäuren Salzes. Ist dagegen die Phosphorsäure \ddot{P} , so enthält 1 At. Weinphosphorsäure bloß 1 At. Phosphorsäure und verbindet sich, gerade wie 1 At. Phosphorsäure, mit 2 At. Basis, um 1 Atom neutrales Salz zu bilden. In dieser letzteren Ansicht entspricht daher 1 At. eines neutralen weinphosphorsäuren Salzes einem Atom eines neutralen phosphorsäuren Salzes. Da, nach dieser letzteren Ansicht, in denjenigen phosphorsäuren Salzen, in welchen 1 At. Säure mit 2 Atomen Basis verbunden ist, die Säure am vollständigsten neutralisirt erscheint, so betrachtet man solche Salze gewöhnlich als neutrale Salze, ungeachtet sie eigentlich *basische* Salze und zwar *halb-phosphorsaure*

Salze sind. Man müsste daher, sofern man 1 Atom Aether oder 4 At. ölbildendes Gas als Aequivalent eines Atoms einer Basis betrachten wollte, die neutralen weinphosphorsauren Salze als *drittel-weinphosphorsaure Salze* betrachten, weil in denselben 1 At. Phosphorsäure mit 2 At. Basis und 1 At. Aether, d. h. mit 3 At. Basis verbunden ist. — Die wesentliche Verschiedenheit zwischen den weinschwefelsauren und weinphosphorsauren Salzen ist die, dass während erstere, schon beim Kochen mit Wasser, in Alkohol und doppelt-schwefelsaures Salz zerfallen, letztere erst wenig unter der Rothglühhitze sich zersetzen, und dabei in Wasser, ölbildendes Gas, Spuren von Aether und Alkohol und in *neutrales* phosphorsaures Salz zerfallen, so dass der Rückstand nicht im mindesten sauer reagirt. — Uebrigens bildet sich auch bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol süßes Weinöl, dessen Zusammensetzung ohne Zweifel mit der des ölbildenden Gases identisch ist; eine dem schwefelsauren Weinöl analoge Verbindung ist bis jetzt nicht entdeckt worden.

Ob es auch eine Weinarseniksäure und eine Weinfluorborsäure gebe, ist bis jetzt nicht untersucht.

Ich gehe nun zu der Betrachtung der einzelnen Aetherarten über.

Aether.

Es wurde schon angeführt, dass nur durch Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Fluorborsäure auf Alkohol, Aether gebildet werde. Zur wirklichen Darstellung des Aethers bedient man sich jedoch blos der Schwefelsäure, und wenn gleich die Möglichkeit, Aether auch vermittelst der anderen genannten Säuren darzustellen, in wissenschaftlicher Hinsicht sehr interessant ist, so würde doch die Darstellung selbst durchaus unpraktisch seyn.

Darstellung des Aethers mittelst Schwefelsäure. In einem Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol erzeugt sich bloß bei einer bestimmten, erhöhten Temperatur Aether. Die Aetherbildung beginnt bei 124° bis 127° ; die angemessenste Temperatur scheint jedoch 140° bis 150° zu seyn. Setzt man zu einem Gemeng von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol einen Ueberschuss von Wasser und destillirt, so geht bloß Alkohol über und es lässt sich auf diese Weise aller Alkohol von der Schwefelsäure abscheiden, ohne dass Aether gebildet wird. Setzt man dagegen zu concentrirter Schwefelsäure überschüssigen Alkohol, so geht bei der Destillation anfangs ein stärkerer Alkohol über, bis die Schwefelsäure etwas mehr als doppelt so viel Wasser enthält, als in der concentrirten Schwefelsäure selbst enthalten ist. Setzt man zu 100 Th. concentr. Schwefelsäure, welche selbst 18.5 Th. Wasser enthalten, noch 20 Th. Wasser, also etwas mehr, als die Säure Wasser enthält, giesst die so verdünnte Säure zu 50 Th. wasserfreiem Alkohol, erwärmt bis zu 140° und lässt dann aus einem andern Gefäss wasserfreien Alkohol in einer solchen Menge zufließen, dass der Siedpunkt der Flüssigkeit sich nicht verändert (was man mittelst eines Hahnens reguliren kann), so ist das spec. Gewicht der zuerst überdestillirten Flüssigkeit etwas geringer als das des wasserfreien Alkohols, nähert sich aber bald diesem letzteren und wird constant, und zwar 0.798, während das spec. Gewicht des wasserfreien Alkohols 0.7925 bei $+18^{\circ}$ ist. Diese übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, deren obere Aether ist, welcher etwas Alkohol und Wasser, die untere Wasser ist, welches Alkohol und etwas Aether gelöst enthält. — Bei diesen Bestimmungen des specif. Gewichts der überdestillirten Flüssigkeit muss man natürlich das Gewicht der in einem gewissen Zeitraum überdestillirten *ganzen* Flüssigkeit untersuchen, weil die Flüssigkeit nicht gleichartig ist. —

Das Gewicht der überdestillirten Flüssigkeit ist, wenn man durch eine sehr vollkommene Abkühlung einen Verlust möglichst verhütet, dem Gewicht des angewandten Alkohols gleich. Wasserfreier Alkohol sollte der Rechnung nach 65 Th. Aether und 15.4 Th. Wasser geben: die aus Aether, Alkohol und Wasser bestehende überdestillirte Flüssigkeit liefert aber bei der Analyse 65 Th. Aether auf 17 Th. Wasser, ein Unterschied, der sich leicht dadurch erklärt, dass der Verlust auf Seiten des flüchtigeren Aethers beträchtlicher ist, als auf Seiten des Wassers. — Da hierbei die Schwefelsäure sich nicht verändert, so kann man durch dieses Verfahren so viel Alkohol, als man will, durch eine noch so kleine Menge von Schwefelsäure in Aether verwandeln. — Diese Angaben sind von Mitscherlich; ich werde später darauf zurückkommen.

Hieraus ergibt sich, wie man bei der Darstellung des Aethers zu verfahren habe. Man mischt in einer tubulirten Retorte 3 Th. concentr. Schwefelsäure mit 2 Th. Weingeist von 0.83, destillirt etwas Flüssigkeit über, erhitzt bis auf 140° , und lässt dann mittelst einer bis in die Flüssigkeit der Retorte reichenden, oben mit einem Trichter versehenen Röhre, in welche ein mit Alkohol gefülltes Gefäß mittelst eines Hahns sich entleert, Alkohol zu der Säure in der Retorte fließen, indem man das Zuströmen des Alkohols so regulirt, dass die Flüssigkeit in der Retorte beständig im Sieden erhalten wird.

Geiger bringt 9 Th. englisches Vitriolöl in einen in kaltem Wasser stehenden Kessel von Gusseisen und setzt dazu 5 Th. höchst rectificirten Alkohol (von 0.84 spec. Gew.), indem er den Alkohol an der Wand des Kessels herablaufen lässt, und nach ein paar Minuten Ruhe beide Flüssigkeiten mit einem eisernen Spatel durch einander rührt, hierauf den Kessel zudeckt. Das Gemisch erwärmt sich nicht bedeutend und kann sogleich zur Darstellung des Aethers angewandt werden. Man bringt die Flüssigkeit in eine geräumige tubulirte, mit einem guten Kühlapparat versehene Retorte; durch den Tubulus geht

eine gekrümmte gläserne, zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre bis in die Flüssigkeit; der ausserhalb der Retorte befindliche horizontale Schenkel der Röhre mündet in ein messingenes mit einem Hahn versehenes Rohr, welches mit einer Flasche, die den Weingeist enthält, in Verbindung steht. Wenn die Mischung in der Retorte kocht, so regulirt man das Nachfliessen des Weingeists mittelst des Hahnen so, dass das Niveau der *stark kochenden* Flüssigkeit immer dasselbe bleibt. Der zersetzte Weingeist destillirt als Aether und Wasser mit wenig unzersetztem Weingeist über, und man kann auf diese Weise so viel Alkohol, als man will, in Aether verwandeln.

Früher, und auch zum Theil jetzt noch, stellte man den Aether auf die Weise dar, dass man gleiche Theile Schwefelsäure und Alkohol in einer gläsernen Retorte bis zum Erscheinen weisser Dämpfe (ein Zeichen der Bildung von schwefliger Säure) destillirte. Will man in diesem Fall ein von schwefliger Säure freies Destillat erhalten, so ist es zweckmässig, eine mit einer röhrenförmigen, nach unten gekehrten Tubulatur, welche durch einen Kork luftdicht mit einer Flasche in Verbindung gesetzt wird, versehene Vorlage anzuwenden, um das Destillat bei der Erscheinung weisser Dämpfe sogleich entfernen zu können. — Auf den Rückstand in der Retorte wird dann wieder halb so viel Alkohol gegossen und von Neuem destillirt, und dieses einigemal mit derselben Menge von Alkohol wiederholt. — Die Bildung des Aethers erkennt man an dem Erscheinen eigenthümlicher, gleichsam fettiger Streifen im Retortenhalse; setzt man, nachdem die weissen Dämpfe sich gezeigt haben, die Destillation weiter fort, so erscheinen von neuem solche Streifen, die aber nicht mehr Aether, sondern schwefelsaures Weinöl sind, dessen Bildung durchaus vermeiden werden muss.

Bei jeder Darstellungsweise des Aethers ist es durchaus wesentlich, dass die *Flüssigkeit beständig im Kochen erhalten werde*, weil nur dann Aether sich erzeugt.

Um den übergegangenen Aether von Wasser, Alkohol, Säure (Weinschwefelsäure oder schweflige Säure) zu befreien, nimmt man zuerst die Aetherschicht von der wässe-

rigen ab, schüttelt erstere mit Kalkmilch und rectificirt bei sehr gelinder Wärme. So enthält der Aether aber noch etwas Alkohol und Wasser. Um ihn vollkommen rein zu erhalten, schüttelt man ihn mit seinem doppelten Volumen Wasser, welches den Alkohol aufnimmt, nimmt hierauf den Aether ab, schüttelt ihn mit gebranntem Kalk mehrere Tage, und destillirt hierauf $\frac{1}{3}$ ab. Die übrigen $\frac{2}{3}$ enthalten gewöhnlich etwas Wasser. Man kann auch das Wasser durch Destillation über Chlorcalcium entfernen. Hat man bei der Bereitung des Aethers zu viel Alkohol zu dem kochenden Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol zufließen lassen, so würde man bei dem Schütteln des Destillats mit Wasser zu grossen Verlust an Aether erleiden, ja es würde sich bei sehr grosser Menge beigemengten Alkohols selbst gar kein Aether ausscheiden, weil der Aether in alkoholhaltigem Wasser viel löslicher ist als in reinem Wasser. Einen solchen, vielen Alkohol haltigen Aether muss man daher destilliren, und die erste Hälfte des Destillats, welche aus viel Aether und wenig Alkohol besteht, besonders auffangen und den Aether mittelst Wasser und Kalk abscheiden.

Mittelst concentrirter (syrupartiger) wässriger Phosphorsäure oder Arseniksäure und Alkohol lässt sich ebenfalls Aether darstellen, am besten nach der angeführten Methode, indem man zu der erhitzten Säure Alkohol allmählig zufließen lässt. Eine wässrige Phosphorsäure, die ein spec. Gewicht von nur 1.2 hat, wirkt nicht auf Alkohol. Auch hier bildet sich Weinöl und Weinphosphorsäure. — Leitet man Fluorborgas so lange in wasserfreien Alkohol, bis eine Gallerte entstanden ist, so erhält man bei der Destillation derselben Aether.

Eigenschaften des Aethers. Wasserhelle, sehr dünnflüssige, das Licht stark brechende, die Elektrizität nicht leitende Flüssigkeit, von 0.71 spec. Gewicht bei + 25° (der gewöhnliche, etwas Weingeist und Wasser haltende Ae-

ther ist etwas schwerer, von 0.72 bis 0.73 spec. Gew.), von angenehmem, durchdringendem Geruch, und starkem, süsslich gewürzhaftem, kühlendem Geschmack. Fängt bei -31° an in Blättchen zu krystallisiren und bildet bei -44° eine feste, weisse, krystallinische Masse. (Nach Thénard soll jedoch reiner Aether bei -50° noch nicht gefrieren; es lässt sich aber kaum annehmen, dass ein Alkoholgehalt das Gefrieren des Aethers begünstigen sollte). Unter dem mittleren Luftdruck siedet der Aether bei $35\frac{1}{2}^{\circ}$; das spec. Gewicht des Aethergases ist = 2.586. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur verdampft der Aether rasch unter starker Kälteerzeugung. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und entflammt sich, weil er so leicht verdampfbar ist, wenn man selbst von bedeutender Entfernung aus ein Licht demselben nähert. — Da der Aetherdampf mit Luft gemengt eine Art Knallluft darstellt, die entzündet eine sehr heftige Explosion bewirkt, so ist beim Verfüllen des Aethers in der Nacht bei Licht grösste Vorsicht nöthig. — Er verbrennt an der Luft mit heller, weisser, bei unvollständigem Luftzutritt russender Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser. In Berührung mit Platin verbrennt der mit Luft gemengte Aetherdampf langsam unter Erzeugung von Essigsäure. — Ich werde auf diese langsame Verbrennung des Aethers später zurückkommen. — Selbst ohne in Berührung mit Platin zu seyn, wird der in reinem Zustand völlig neutrale Aether in Berührung mit der Luft, durch Absorption von Sauerstoff, sauer, indem sich Essigsäure erzeugt; diese Säuerung geht bei erhöhter Temperatur schneller von statten. Anfangs kommt übrigens die gebildete Essigsäure nicht als freie Säure zum Vorschein, indem sie sich mit Aether zu Essigäther verbindet. Alkalien bewirken diese Essigsäurebildung, zumal in der Wärme, sehr rasch, wenn sie mit Aether in Berührung kommen und die Luft zugleich Zutritt hat. — Es ist aus diesem Grund sehr schwierig, den Aether so aufzubewahren, dass

dass er gar keine Zersetzung erleidet; das Beste ist, denselben in kleine, in eine Spitze ausgezogene, gläserne Gefässe zu verfüllen, und die Spitze zuzuschmelzen. — Aetherdampf durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, erzeugt nach Saussure ähnliche Producte wie der Alkohol. Leitet man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken angefüllte, glühende Glasröhre, so zerfallen sie nach Liebig gänzlich in *Aldehyd* (S. weiter unten), in ein brennbares Gas und in Wasser, unter Absatz einer kaum wägbaren Menge von Kohle. Concentrirte Salpetersäure wirkt auf den Aether in der Wärme sehr heftig ein; es erzeugt sich kohlensaures Gas, Stickoxydgas, salpetrige Säure, Essigsäure und Oxalsäure. — Einige weitere Zersetzungen des Aethers werden wir bei anderer Gelegenheit betrachten.

Im Allgemeinen zeigt sich der Aether hinsichtlich seines Vermögens, mit andern Körpern Verbindungen einzugehen, dem Alkohol ähnlich, doch geht er weniger Verbindungen als dieser ein, und löst die Körper, zuma. verbrannte oder wenig brennbare, in der Regel in geringerer Menge als der Alkohol auf. Ausgezeichnet brennbare Substanzen, einfache oder zusammengesetzte, löst jedoch der Aether im Allgemeinen in grösserer Menge auf als der Alkohol; so den Phosphor, die fetten Substanzen, jedoch nicht die Harze. Es verdient ausgehoben zu werden, dass das Kautschuck (elastisches Harz) im Wasser und Alkohol unlöslich, im Aether dagegen löslich ist; das Kautschuck enthält aber nach Faraday gar keinen Sauerstoff, sondern bloß Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit Alkohol lässt sich der Aether *in jedem Verhältniss* mischen. Die *Hoffmann'schen Tropfen* sind ein Gemisch von 1 Aether mit 2 bis 3 Alkohol.

Mit Wasser dagegen lässt sich der Aether *nicht in jedem Verhältniss* mischen, und durch dieses Verhalten un-

terscheidet er sich sehr wesentlich vom Alkohol. Der Aether löst sich in 9 Th. Wasser auf; setzt man mehr Aether zu, so schwimmt dieser als eine Schicht auf der Auflösung. Schüttelt man überschüssigen Aether mit Wasser, so bilden sich in der Ruhe 2 Schichten, deren obere Aether ist, welcher etwas Wasser enthält, die untere eine gesättigte Lösung von Aether in Wasser, welche bei 39.4° kurze Zeit siedet, bis der Aether verjagt ist.

Weinschwefelsäure.

Syn. Schwefelweinsäure, Aetherschwefelsäure.

Die Weinschwefelsäure bildet sich bei der Einwirkung concentrirter, wasserhaltiger Schwefelsäure (Vitriolöl) auf starken oder wasserfreien Alkohol oder Aether; sie bildet sich aber nicht, wenn die Schwefelsäure oder der Alkohol zu viel Wasser enthalten, wenn namentlich die Schwefelsäure so viel Wasser enthält, dass der Sauerstoff des Wassers dem der Säure gleich ist, d. h. wenn das spec. Gew. der Schwefelsäure = 1.633 ist. Sie erzeugt sich schon, wenn concentrirte Schwefelsäure und Alkohol *in der Kälte* zusammenstehen, in grösserer Menge jedoch, wie es scheint, bei gelinder Erwärmung, wozu bei grösseren Mengen von Schwefelsäure und Alkohol die durch die Vermischung beider Substanzen erzeugte Hitze hinreicht. Mit Aether erzeugt die Schwefelsäure nur bei höherer Temperatur Weinschwefelsäure. Die Menge erzeugter Weinschwefelsäure erfährt man aus der Bestimmung der Verschiedenheit des Gewichts von schwefelsaurem Bleioxyd, Baryt, oder einem andern im Wasser unauflöslichen schwefelsauren Salz, welches erzeugt wird, wenn man eine gegebene Menge von Schwefelsäure einmal für sich, ein andermal nachdem sie mit Alkohol in Berührung gewesen war, durch ein Blei- oder Barytsalz, oder durch Barytwasser, oder ein anderes Salz, dessen Basis mit Schwefelsäure eine unauflösliche Verbin-

dung bildet, niederschlägt. Hennel schlug 500 Gran Vitriolöl, die zuvor mit Wasser verdünnt worden waren, durch essigsaures Bleioxyd nieder; er erhielt 1500 Gran schwefelsaures Bleioxyd. 500 Gran von demselben Vitriolöl wurden mit 500 Gr. Alkohol von 0.82 specif. Gew. vermischt und nach 48 Stunden mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen. Es wurden blos 616 Gr. schwefelsaures Bleioxyd erzeugt, woraus erhellt, dass nahe $\frac{3}{5}$ der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure (welche mit Bleioxyd ein im Wasser lösliches Salz bildet) umgewandelt wurden. Wurden dagegen von einer ganz ähnlichen Mischung, die sich unter den gleichen Umständen befand, 117 Gr. abdestillirt, welche aus Wasser, Alkohol und etwas Aether bestanden, so lieferte der Rückstand in der Retorte, der keine Verkohlung erlitten hatte, nachdem er mit Wasser verdünnt worden, mit essigsaurem Bleioxyd 804 Gr. schwefelsaures Bleioxyd; die Menge der Schwefelsäure hatte mithin, verglichen mit dem vorhergehenden Versuch, zugenommen, die der Weinschwefelsäure abgenommen, und dieses war in noch höherem Grade der Fall, als eine noch grössere Menge (200 Gr.) Flüssigkeit überdestillirt wurde. Als von einer andern ähnlichen Mischung 200 Gr. abdestillirt wurden, hierauf zu dem Rückstand in der Retorte 200 Gr. Wasser zugesetzt, und weitere 160 Gr. abdestillirt wurden, dann abermals 200 Gr. Wasser zugesetzt, und eine gewisse Menge abdestillirt, endlich noch weitere 500 Gr. Wasser zugefügt und eine diesen 500 Gr. gleiche Menge Flüssigkeit abdestillirt wurde, so lieferte die Flüssigkeit in der Retorte, durch essigsaures Blei gefällt, 1480 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, was nicht viel weniger ist als 1500 Gr., welche die Säure geben musste, wenn sie nicht auf den Alkohol eingewirkt hätte. Es ergibt sich also, dass durch das wiederholte Abdestilliren unter Zusatz von Wasser, wodurch die möglichst vollständige Absonderung

von allem Aether und Alkohol bezweckt wurde, fast die ganze Menge der Weinschwefelsäure wieder auf den Zustand von Schwefelsäure zurückgeführt wurde. — Werden dagegen 500 Gr. Vitriolöl mit 500 Gr. Wasser verdünnt und hierauf 2000 Gr. Alkohol von 0.82 zugesetzt, so erzeugt sich beim Stehenlassen dieses Gemisches keine Spur von Weinschwefelsäure. Destillirt man aber von demselben 200 Gr. ab, so besitzt die überdestillirte Flüssigkeit ein spec. Gew. von 0.842, woraus erhellt, dass mit dem Alkohol Wasser übergieng und Alkohol in der Retorte zurückblieb. Jetzt findet man auch in dem Rückstand in der Retorte Weinschwefelsäure. — Nach den Versuchen von Magnus wird, wenn concentrirte Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew. mit gleichen Theilen kaltem wasserfreiem Alkohol gemischt wird, genau die Hälfte der Säure in Weinschwefelsäure verwandelt, die andere Hälfte bleibt Schwefelsäure. Stellen wir uns vor, dass 4 At. Schwefelsäure auf 1 At. Alkohol einwirken, und erinnern uns, dass 1 At. Alkohol = $C^4H^4 + 2H$, 1 At. Aether = $C^4H^4 + H$ ist, so wird nach Magnus $\ddot{S} + (C^4H^4 + H) + 2S$ gebildet. Nimmt man nun ferner an, dass in einem solchen Gemisch die Weinschwefelsäure in wasserfreiem Zustand sich befinde, und dass alles Wasser sich mit der unverändert gebliebenen Schwefelsäure verbinde, so wird diese wasserhaltige Schwefelsäure $2\ddot{S} + 5H$, d. h. eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure mit 5 At. Wasser seyn, denn sie enthält 1) die 4 At. Wasser, welche die 4 At. des ursprünglichen Vitriolöls enthielten, 2) das eine Atom Wasser, welches der Alkohol bei seiner Verwandlung in Aether abgibt. Da immer, auch wenn ein noch so grosser Ueberschuss von wasserfreiem Alkohol zugesetzt wird, bloss die Hälfte der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure sich verwandelt, so würde daraus, bei obiger Voraussetzung, dass die Weinschwefelsäure in einem solchen Gemisch in

wasserfreiem Zustand sich befinde, folgen, dass eine Verbindung von 2 At. wasserfreier Schwefelsäure mit 5 At. Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur keine Wirkung auf den Alkohol ausübt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass man, wenn eine bedeutende Menge von Weinschwefelsäure erhalten werden soll, das Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure nur mässig erwärmen und Nichts davon abdestilliren darf. Man macht ein Gemisch aus gleichen Theilen Vitriolöl und Alkohol von 0.82, erwärmt es, wenn es nicht von selbst sich erwärmt hatte, kurze Zeit gelinde, oder lässt es auch wohl 24 Stunden stehen, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und sättigt dann die Säure mit kohlen-saurem Baryt oder Kalk oder mit Bleioxyd, trennt die Flüssigkeit von dem gebildeten schwefelsauren Salz durch Auspressen in Leinwand und Filtriren, dampft bei gelinder Wärme, bei Baryt und Kalk bis zur Hälfte, bei Bleioxyd bis zur Syrupdicke ab, und schlägt jetzt den Baryt und Kalk durch Schwefelsäure, das Blei durch Schwefelwasserstoffgas nieder.

Die Weinschwefelsäure kennt man in wasserfreiem Zustand nicht. Lässt man die wässerige Säure freiwillig an der Luft, oder im luftleeren Raum, in welchem sich zugleich eine Schale mit Vitriolöl befindet, verdampfen, so erhält man eine wasserhelle, ölartige sehr saure Flüssigkeit von 1.319 spec. Gewicht. Lässt man sie zu lange im luftleeren Raum neben Vitriolöl stehen, so zersetzt sie sich, es entwickelt sich schwefligsaures Gas und Schwefelsäure nebst etwas Oel (schwefelsaures Weinöl) wird gebildet. Die concentrirte Weinschwefelsäure zerfällt bei der Destillation in Aether, welcher übergeht, und in Schwefelsäure, welche zurückbleibt; die verdünnte in Alkohol und Schwefelsäure. Als H e n n e l weinschwefelsaures Kali mit so viel Vitriolöl, als erfordert wurde, um mit dem Kali neutrales Salz zu bilden,

destillirte, gieng Aether über und es blieb ein geschwärztes, nach schwelliger Säure riechendes, saures Salz in der Retorte zurück; als er aber diese Destillation vornahm, nachdem die Schwefelsäure zuvor mit Wasser vermischt worden war, gieng Alkohol über: erstere Destillation ist als eine Destillation der concentrirten, letztere als eine Destillation der verdünnten Weinschwefelsäure zu betrachten. Es blieb Kali mit 3 At. Schwefelsäure zurück, von welchen die Weinschwefelsäure 2 lieferte. Wird freie Weinschwefelsäure ohne Ersetzung des Wassers eingekocht, so zersetzt sie sich in schwellige Säure, schwefelsaures Weinöl und Kohle.

Die Weinschwefelsäure bildet mit sämtlichen Basen im Wasser leichtlösliche Salze von süßlichem Geschmack, welche als Doppelsalze von neutraler schwefelsaurer Basis und neutralem schwefelsaurem Aether betrachtet werden können und beim Kochen mit Wasser in Alkohol und saures Salz sich zersetzen. Dieser Alkohol zeigt bei der ersten Destillation noch einen besonderen Geruch nach Weinöl, welcher jedoch bei wiederholter Destillation über etwas Kali verschwindet. Werden diese Salze in trockenem Zustand destillirt, so zersetzen sie sich in schweiffigsaures und ölbildendes Gas, Kohle, neutrales schwefelsaures Weinöl, etwas Alkohol und zurückbleibendes saures schwefelsaures Salz; es bilden sich daher dieselben Producte, welche gegen das Ende der Destillation eines Gemenges von Vitriolöl und Alkohol zum Vorschein kommen. Serullas hat die interessante Beobachtung gemacht, dass weinschwefelsaurer Baryt in einer verschlossenen Flasche sich von selbst allmählig in wasserhaltige Schwefelsäure, schwefelsauren Baryt und Aether zersetzt.

Hierdurch wird die frühere Meinung, dass die Weinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalte, vollkommen widerlegt. Gegen diese Meinung sprechen aber auch noch andere Thatsachen. 1) Unterschwefelsaure Salze entwickeln

unter Aufbrausen schweflige Säure, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen werden; aus weinschwefelsauren Salzen dagegen entwickelt sich weder schweflige Säure, noch irgend ein Gas, sondern es scheidet sich blos eine grosse Menge von Kohle aus. 2) Eine Lösung von weinschwefelsaurem Baryt wird durch Chlor nicht getrübt, eine Lösung von unterschwefelsaurem Baryt aber wird durch Chlor niedergeschlagen.

Die Weinschwefelsäure wurde von Hennel als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit ölbildendem Gas, von Liebig und Wöhler als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit wasserfreiem Alkohol, von Serullas als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Aether betrachtet. Die Verschiedenheit in diesen Angaben bezieht sich daher blos auf den Wassergehalt der Säure, indem Hennel gar kein Wasser, Liebig und Wöhler dagegen etwas mehr Wasser als Serullas in der an Basen gebundenen Weinschwefelsäure annahmen. Diese für die Theorie der Aetherbildung wichtige Frage ist von Marchand zu Gunsten der Ansicht von Serullas entschieden worden. Marchand bewies, dass sich die Weinschwefelsäure mit einigen Basen (Baryt, Kalk, Natron) zu Salzen verbindet, welche 2 At. Krystallwasser enthalten, das ihnen *mittelst Wärme* wahrscheinlich nur zur Hälfte, gänzlich aber *im luftleeren Raum durch Schwefelsäure* entzogen werden kann; dass sie aber mit andern Basen (Kali) Verbindungen eingeht, welche kein Krystallwasser enthalten, mithin auch im luftleeren Raum über Schwefelsäure keine Veränderung erleiden. Unterwirft man daher ein solches von seinem Krystallwasser im luftleeren Raum durch Schwefelsäure befreites oder ein für sich kein Krystallwasser enthaltendes weinschwefelsaures Salz der Analyse mit Kupferoxyd, so erhält man Kohlensäure und Wasser in solchen Verhältnissen, dass die Weinschwefel-

säure aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether zusammengesetzt erscheint, während diese Säure als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol betrachtet werden müsste, wenn man die Zusammensetzung derselben aus dem Resultat der Analyse eines weinschwefelsauren Salzes erschliessen wollte, das 2 Atome Krystallwasser enthält, und welchem nur 1 At. dieses Krystallwassers entzogen wurde.

1 Atom Weinschwefelsäure besteht daher wirklich aus 2 At. wasserfreier Schwefelsäure und 1 At. Aether oder aus 2 At. wasserfreier Schwefelsäure, 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser, oder aus einem Doppelatom wasserfreier Schwefelsäure, 2 Doppelatomen ölbildendem Gas und 1 At. Wasser, wornach ihr Zeichen würde $\text{S} + 2 \text{C} \text{H} + \text{H}$, wie dieses schon Serullas aus seinen Versuchen geschlossen hatte.

Neutrales schwefelsaures Weinöl, neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff.

Das neutrale schwefelsaure Weinöl bildet sich gegen das Ende der Destillation des Aethers, wenn bereits schweflige Säure anfängt sich zu entwickeln. Da sich zugleich mit der schwefligen Säure, und sogar noch früher, ölbildendes Gas entwickelt, so kann man sich vorstellen, dass die noch nicht in überdestillirenden Aether und zurückbleibende Schwefelsäure zersetzte Weinschwefelsäure (saurer schwefelsaurer Aether) dadurch in schwefelsaures Weinöl sich verwandle, dass das eine ihrer Schwefelsäure-Atome mit einem Theil des ölbildenden Gases (Kohlenwasserstoff) in Verbindung trete, sofern das schwefelsaure Weinöl nach Serullas als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aether mit neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff betrachtet werden kann. — Man kann sich aber auch vorstellen, das schwefelsaure Weinöl werde dadurch gebildet, dass das

eine der zwei Atome Schwefelsäure der Weinschwefelsäure zerstört werde, und dass die dabei entstandene schweflige Säure einen Theil des gebildeten neutralen schwefelsauren Aethers mit fortreisse, während ein anderer Theil neutraler schwefelsaurer Aether gänzlich sich zersetze. So würde sich dann die Bildung aller Zersetzungsproducte, der schwefligen Säure, des schwefelsauren Weinöls, des ölerzeugenden Gases, der freiwerdenden Kohle und der geringen Menge von Kohlensäure aus der Zersetzung der Weinschwefelsäure ableiten lassen; nur müsste noch weiter angenommen werden, dass ein Theil des in der Weinschwefelsäure enthaltenen Aethers in Kohlenwasserstoff und Wasser zerfalle, weil das neutrale schwefelsaure Weinöl kein reiner schwefelsaurer Aether ist, sondern zugleich schwefelsauren Kohlenwasserstoff enthält. Diese Annahme ist dann geboten, wenn man die Bildung des schwefelsauren Weinöls *blos* von der erwähnten Zersetzung der Weinschwefelsäure abhängig macht. Dass das schwefelsaure Weinöl aus der Zersetzung der Weinschwefelsäure wirklich hervorgehen könne, erhellt daraus, dass die weinschwefelsauren Salze bei ihrer Zersetzung durch Hitze schwefelsaures Weinöl liefern.

Darstellung des neutralen schwefelsauren Weinöls.

a) Man destillirt ein Gemisch von $2\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl und 1 Th. Alkohol von 0.82, befreit das gelbgefärbte Oel von der zugleich mit ihm überdestillirten farblosen Flüssigkeit, schüttelt mit etwas Wasser, um anhängende Schwefelsäure nebst etwas Alkohol, Aether und schwefliger Säure zu entfernen, bringt es unter die Glocke der Luftpumpe neben eine Schale von Vitriolöl und evacuirt langsam, um zu lebhaftes Sieden (von entweichendem Aether, Alkohol und schwefliger Säure) zu vermeiden, und lässt die Flüssigkeit, um das Wasser gänzlich zu entfernen, 24 Stunden im luftleeren Raum stehen.

b) Man destillirt gut getrockneten weinschwefelsauren Kalk in einer Retorte.

Eigenschaften. Das von schwefliger Säure, Aether, Alkohol und Wasser durch Stehenlassen im luftleeren Raum in der Nähe von Schwefelsäure befreite schwefelsaure Weinöl ist farblos und durchsichtig, nimmt aber allmählig, nachdem es durch Hellgrün, Blaugrün und Smaragdgrün hindurchgegangen ist, nach Serullas eine schöne dunkelgrüne Farbe an. Es riecht aromatisch durchdringend, schmeckt stechend, kühlend; spec. Gew. 1.133. Löst sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und lässt sich aus diesen Lösungen durch Verdampfung oder durch Wasser abscheiden. *In Berührung mit Wasser zersetzt es sich allmählig in Weinschwefelsäure und in leichtes Oel (säurefreien Kohlenwasserstoff, Weinöl, Aetherin), welches sich auf die Oberfläche begibt; bei Gegenwart von wenig Wasser geht diese Zersetzung nur langsam von statten, viel schneller, wenn man Wärme anwendet. Auch bei der Behandlung mit Basen zersetzt sich das neutrale schwefelsaure Weinöl in weinschwefelsaures Salz und in sich ausscheidendes (säurefreies) Weinöl. Kalium wirkt auf das von Wasser befreite schwefelsaure Weinöl bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. — Das schwefelsaure Weinöl kann als eine Verbindung von 1 At. neutralem schwefelsaurem Aether und 1 At. neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff, ($\text{S} + \text{C}^4\text{H}^5\text{O}$) + ($\text{S} + \text{C}^4\text{H}^+$), oder als eine Verbindung von 1 At. Weinschwefelsäure und 4 At. ölbildendem Gas ($2\text{S} + \text{C}^4\text{H}^5\text{O}$) + C^4H^+ betrachtet werden. Seine empirische Formel ist $2\text{S} + 8\text{C} + 9\text{H} + \text{O}$. — Die Ansicht von Dumas über die Natur dieser Substanz ist oben S. 1263. angeführt worden.*

Das leichte säurefreie Oel (Aetherin), welches wir schlechtweg *Weinöl* nennen wollen, ist undurchsichtig und zerfällt

nach einiger Zeit von selbst in eine krystallisirte Substanz und in ein flüssiges Oel, die beide hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gänzlich mit der des ölbildenden Gases übereinkommen. Die krystallisirte Substanz bildet lange, durchsichtige, sehr glänzende, geschmacklose und besonders beim Erwärmen aromatisch riechende, zerreibliche, zwischen den Zähnen knirschende Prismen; sie schmilzt bei 110° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; verflüchtigt sich bei 200° unverändert. Spec. Gew. 0.98. Ist im Wasser unlöslich, löslich im Alkohol, noch leichter im Aether und scheidet sich beim Verdampfen dieser Lösungsmittel in Krystallen aus. Zersetzt sich in der Rothglühhitze in Kohle und Kohlenwasserstoff. Das (säurefreie) Weinöl ist gelblich, von aromatischem Geruch, von 0.921 spec. Gew., siedet und destillirt bei 280° , macht auf Papier Fettflecken, verdickt sich, wenn es erkaltet wird, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, nimmt bei -25° die Consistenz eines dicken Terpenthins an und erstarrt bei -35° . Vollkommen von Wasser befreit leitet es die Elektrizität nicht.

Aethionsäure.

Magnus hat eine Säure entdeckt, welche bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Alkohol oder Aether gebildet wird und deren elementare Zusammensetzung ganz die gleiche ist, wie die der Weinschwefelsäure, wesswegen man sie als eine der Weinschwefelsäure isomere Säure betrachten könnte, wenn nicht ihre eigentliche Natur, wie Liebig gezeigt hat, in der That ganz von derjenigen der Weinschwefelsäure verschieden wäre, so dass sie nicht, wie diese letztere, als eine Verbindung von Aether und Schwefelsäure betrachtet werden kann. Zugleich glaubte Magnus gefunden zu haben, dass sich diese Säure beim Kochen in eine andere, ihr isomere Säure metamorphosire; erstere Säure nannte er *Aethionsäure*, letztere *Isäthionsäure*. Liebig zeigte dagegen, 1) dass bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefel-

säure auf wasserfreien Alkohol oder Aether die gleichzeitige Bildung von Weinschwefelsäure nicht vermieden werden kann, 2) dass die Isäthionsäure von Magnus nichts anderes ist als ein Gemeng von Aethionsäure und Weinschwefelsäure.

Liebig stellt die Aethionsäure auf folgende Weise dar. Aether wird bei 0° mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt, wobei die Bildung von schwefliger Säure nicht vermieden werden kann. Diese syrupartige Flüssigkeit wird mit ihrem Volumen Aether vermischt und dann das 4fache Volumen Wasser zugesetzt: mit dem Aether, welcher sich hierbei ausscheidet, wird der grösste Theil des in demselben löslichen Weinöls von der sauren Flüssigkeit getrennt. Die saure wässrige Flüssigkeit wird jetzt drei Stunden lang unter beständiger Ersetzung des verdampften Wassers im Kochen erhalten; anfangs entwickelt sich Aether und schweflige Säure, später Alkohol (durch Zersetzung von Weinschwefelsäure gebildet). Wenn sich bei fortgesetztem Kochen kein Geruch nach Alkohol mehr zu erkennen gibt, so sättigt man die Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, und dampft ab. Zuerst setzen sich krystallinische, im Alkohol unlösliche Flocken ab *): man setzt daher Alkohol zu, um diese vollständig auszuscheiden, filtrirt und dampft ab, worauf äthionsaurer (nach Magnus isäthionsaurer) Baryt krystallisirt. Durch Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure erhält man die Aethionsäure (Isäthionsäure nach Magnus) isolirt.

Die Aethionsäure schmeckt sehr sauer, wird im verdünnten Zustand durch Kochen nicht zersetzt, lässt sich zur Syrupdicke abdampfen, zersetzt sich aber bei weiterer Concentration in der Wärme. Ihr Barytsalz enthält kein Krystallwasser, indem die

*) Diese Flocken scheinen nach Liebig ein neues Barytsalz zu seyn, das weder unterschwefelsaurer noch unterschweflig-saurer Baryt ist. Das Salz löst sich in ungefähr 40 Th. siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden 4 seitigen Schuppen, verändert sich an der Luft und bei 200° nicht, entwickelt bei höherer Temperatur Wasser, schweflige Säure und Schwefel und hinterlässt ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Baryt.

feingeriebenen Krystalle weder im Infilieren Raum über Schwefelsäure, noch bei der Temperatur der kochenden Schwefelsäure, wobei sie schmelzen, einen Gewichtsverlust erleiden. Ungeachtet aber die Aethionsäure dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Weinschwefelsäure, mithin, sofern man bloß ihre elementare Zusammensetzung berücksichtigen wollte, als eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether betrachtet werden könnte, so ist doch ihre Zusammensetzung auf eine andere Weise zu beurtheilen. Würde nemlich die Schwefelsäure bei ihrer Verbindung mit den Elementen des Aethers keine Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleiden, so würde, wenn ein äthionsaures Salz, z. B. äthionsaures Kali, mit Kalihydrat zusammengesmolzen wird, wobei das Salz ohne Schwärzung und unter Aufblähen und Entwicklung von reinem Wasserstoffgas zersetzt wird, bloß schwefelsaures Kali erhalten werden und zwar doppelt so viel, als man beim blossen Glühen eines solchen Salzes ohne Zusatz von Kali erhält. Man erhält aber als Rückstand ein Gemeng von schwefelsaurem und *schwefligsaurem* Kali und zwar so viel schwefligsaures Kali, dass die Menge der Schwefelsäure, welche aus der schwefligen Säure des schwefligsauren Kalis erzeugt wird, der Menge der Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis gleich ist. Wenn man daher 100 Th. äthionsaures Kali, das einmal mit Kalihydrat zusammenschmilzt, mit Salzsäure sättigt und durch salzsauren Baryt (welcher bloß die Schwefelsäure fällt) niederschlägt, das anderemal mit Salpeter und kohlen-saurem Kali glüht (wodurch die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt und an Kali gebunden wird), mit Salzsäure sättigt und wieder durch salzsauren Baryt fällt, so erhält man in letzterem Fall doppelt so viel schwefelsauren Baryt als in ersterem. Hieraus ergibt sich, dass in der Aethionsäure die Hälfte des Schwefels als schweflige Säure, die andere Hälfte als Schwefelsäure enthalten ist, oder mit andern Worten, dass die Aethionsäure Unterschwefelsäure enthält. — Aus der Aethionsäure lässt sich überdiess auf keine Weise Aether darstellen.

Man hat sich demnach vorzustellen, dass wasserfreie Schwefelsäure und Aether auf die Weise einander zerlegen, dass eines von den 6 Atomen Sauerstoff, welche 2 At. Schwefelsäure enthalten, mit 1 At. Wasserstoff des Aethers Wasser bildet, *wel-*

ches aber bei der Verbindung der Aethionsäure mit Basen nicht abgeschieden wird, sondern als wesentlicher Bestandtheil in die Zusammensetzung des Salzes eingeht, so dass z. B. äthionsaures Kali ($\overset{\text{S}}{\text{S}} + \text{C}^{\text{H}}\text{O} + \text{HO}$) + $\overset{\text{K}}{\text{K}}$, weinschwefelsaures Kali dagegen ($\overset{\text{S}}{\text{S}} + \text{C}^{\text{H}}\text{O}$) + $\overset{\text{K}}{\text{K}}$ ist; d. h. die Aethionsäure ist eine Verbindung von Unterschweifelsäure mit Aether, der eines seiner Wasserstoffatome beraubt ist und mit Wasser, die Weinschwefelsäure dagegen eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether.

Die Weinschwefelsäure ist daher eine wahre Aetherschweifelsäure und die Aethionsäure könnte *Aetherunterschweifelsäure* genannt werden. Da jedoch dieser Name leicht Missverständnisse herbeiführen könnte, sofern diese Säure in der That keinen Aether $\text{C}^{\text{H}}\text{O}$ sondern $\text{C}^{\text{H}}\text{O} + \text{H}$ enthält, so möchte der Name Aethionsäure, den Magnus der unreinen Säure gegeben hatte, vor der Hand beibehalten werden dürfen.

Weinphosphorsäure.

Synon. Phosphorweinsäure, Aetherphosphorsäure.

Die Weinphosphorsäure bildet sich nicht beim Zusammenbringen von verdünnter Phosphorsäure mit Alkohol, sondern blos, gerade wie es bei der Weinschwefelsäure der Fall ist, bei der Einwirkung von sehr concentrirter Phosphorsäure auf Alkohol; erwärmt man das Gemisch, so erhält man eine grössere Menge Weinphosphorsäure, als wenn man dasselbe kalt hält. — Man mischt gleiche Theile sehr starken Alkohol (der 95 proc. wasserfreien Alkohol enthält) und Phosphorsäure von sehr dicker Syrupconsistenz, erwärmt das Gemisch einige Minuten lang auf 60° — 80° , verdünnt nach 24 Stunden mit dem 7 bis 8 fachen Volumen des Gemischtes Wasser und sättigt die Säure mit fein geschlämtem kohlensaurem Baryt. Man erhitzt hierauf die Flüssigkeit zum Sieden, um den überschüssigen Alkohol zu verjagen, lässt sie bis auf etwa 70° erkalten, und filtrirt sie dann vom gebildeten phosphorsauren Baryt ab. Der kry-

stallisirte weinphosphorsaure Baryt wird in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt; man dampft die Flüssigkeit anfangs über freiem Feuer, zuletzt im luftleeren Raum neben Schwefelsäure ab. Man kann die Weinphosphorsäure auch aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ausscheiden.

Die Weinphosphorsäure ist eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines dicken Oels, ohne Geruch, von beisendem, sehr saurem Geschmack, röthet Lacmus stark. Sie ist in fester Form darstellbar und scheidet sich aus sehr concentrirter wässriger Säure in Form von kleinen, an der Sonne stark glänzenden Krystallen ab, deren Menge aber bei -22° sich nicht vermehrt. Sie lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen. Ihre verdünnte wässrige Lösung zersetzt sich beim Sieden nicht; wird aber die concentrirte Säure gekocht, so zersetzt sie sich in Aether, Alkohol, ölbildendes Gas und süßes Weinöl und es bleibt Phosphorsäure mit Kohle zurück. — Die Weinphosphorsäure ist übrigens viel schwieriger zersetzbar als die Weinschwefelsäure, und wenn man ein Gemisch von gleichen Theilen Phosphorsäure und Alkohol einige Minuten siedet, so erhält man bedeutend mehr Weinphosphorsäure, als wenn man das Gemisch kalt hält. Pelouze hält dieses für die Ursache, warum sich bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol so wenig Aether bildet. Auch die Salze der Weinphosphorsäure zersetzen sich sehr schwierig; das Barytsalz fängt erst unter der dunklen Rothglühhitze an, sich zu zersetzen; es bildet sich dann Wasser, Kohlenwasserstoffgas, Spuren von Alkohol und Aether, dagegen keine Spur von Weinöl und Phosphorwasserstoff, und es bleibt phosphorsaurer Baryt und Kohle zurück. Die verdünnte Weinphosphorsäure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf, und bildet mit der Mehrzahl der Basen lösliche Salze; das Barytsalz bildet aus-

gezeichnete Krystalle, die bei 40° das Maximum der Löslichkeit im Wasser erreichen. Das Kalk- und Silbersalz sind im Wasser wenig löslich, das Bleisalz ist das schwerlöslichste aller weinphosphorsauren Salze.

Pelouze hatte aus seinen Versuchen geschlossen, dass die Weinphosphorsäure eine Verbindung von Phosphorsäure und Alkohol sey; Liebig zeigte jedoch, dass sie eine Verbindung von Phosphorsäure und Aether ist, mithin den Namen *Aetherphosphorsäure* verdient, wie die Weinschwefelsäure den Namen *Aetherschwefelsäure*.

Von der *Aetheroxalsäure* wird später die Rede seyn.

Theorie der Aetherbildung bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol.

Es wurde oben angeführt, dass die Bildung des Aethers aus Alkohol auf einer Wasserentziehung beruhen müsse, welche der Alkohol erfährt, da dieser in der That so zusammengesetzt ist, dass er als ein Hydrat des Aethers betrachtet werden kann. Es fragt sich daher blos, welche Kraft diese Wasserentziehung bewirke? Die Ansicht musste sich gleichsam von selbst aufdringen, dass es die mächtige Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser sey, welche dem Alkohol die Elemente des Wassers entziehe und ihn so in Aether verwandle. Für diese Ansicht sprach der Umstand, dass Schwefelsäure, die mit vielem Wasser verdünnt ist, und mithin ihre Begierde, sich mit Wasser zu verbinden, befriedigt hat, nicht vermag, den Alkohol in Aether zu verwandeln. Abgesehen aber davon, dass kein nicht saurer Körper, wenn er auch sonst eine noch so grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzt, wie z. B. Chlorcalcium, Kalihydrat, den Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, so wird diese Ansicht durch die oben angeführten Versuche von Mitscherlich widerlegt, aus welchen erhellt, dass nicht blos der Aether, sondern auch die ganze

Was-

Wassermenge, welche aus dem zersetzten Alkohol entsteht, überdestillirt, während doch dieses Wasser in Verbindung mit der Schwefelsäure bleiben sollte, wenn die Aetherbildung durch die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser bedingt wäre. Da somit aus der Affinität der Schwefelsäure zum Wasser die Bildung des Aethers nicht erklärbar ist, und da man damals die Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) für eine Verbindung von Schwefelsäure mit Alkohol hielt, mithin nicht recht einsehen konnte, welche Rolle die Weinschwefelsäure bei der Aetherbildung spielen soll, so glaubte Mitscherlich die Ansicht, dass irgend eine Affinität, sey es nun die der Schwefelsäure zum Wasser, oder die der Schwefelsäure zum Alkohol, bei der Bildung des Aethers thätig sey, fallen lassen zu müssen, und nahm vielmehr an, dass, *vermöge eines unerklärten Einflusses*, der Alkohol in Berührung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140° in Aether und Wasser zerfalle. Er nennt diese Zersetzung eine *Zersetzung durch Contact*, und stellt sie in eine Klasse mit andern ebenso wenig erklärten Zersetzungs- und Verbindungserscheinungen, z. B. der Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bei der Gährung, des Wasserstoffsperoxyds bei seiner Berührung mit Mangansperoxyd, Gold, Silber u. s. f., wobei diese letztern Substanzen selbst keine Veränderung erleiden; der Verbindung des Stärkmehls mit Wasser zu Zucker, wenn es mit verdünnter Schwefelsäure, welche dabei unverändert bleibt, gekocht wird u. s. f.

Diese Ansicht zerhaut also den Knoten, welchen viele Chemiker zu lösen bemüht waren, indem durch sie jeder weitere Versuch einer Erklärung der Aetherbildung von selbst abgeschnitten wird. Die Erscheinungen, welche die Aetherbildung begleiten, namentlich die Bildung der Weinschwefelsäure würden nach dieser Ansicht auf die Bildung

des Aethers selbst keinen Einfluss haben, vielmehr als blosse Nebenerscheinungen zu betrachten seyn.

Da jedoch die Weinschwefelsäure eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether ist, da die Menge dieser Säure in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure in demselben Maasse abnimmt, in welchem Aether abdestillirt wird, wobei die Menge der Schwefelsäure in entsprechendem Maasse zunimmt (vergl. S. 1273.), da der Bildung von Aether aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol immer die Bildung von Weinschwefelsäure vorausgeht, so scheint man allen Grund zu haben, die Ursache der Aetherbildung in der *Affinität der Schwefelsäure zum Aether* zu suchen. Vermöge dieser Affinität bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefelsäure und Alkohol, vorausgesetzt, dass das Gemisch nicht eine zu grosse Menge von Wasser enthält, Aetherschwefelsäure, die man in ihrem isolirten Zustand als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure, Aether und Wasser zu betrachten hat; diese Aetherschwefelsäure zersetzt sich bei einer erhöhten Temperatur in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure. Die Thatsache, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Alkohol, Aether sich wirklich bildet, der in chemischer Verbindung mit diesen Säuren eine eigenthümliche Säure darstellt, dass selbst bei der Destillation von Essigsäure mit Alkohol eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure mit Aether, bei der Destillation von Wasserstoffsäuren mit Alkohol Verbindungen von Säure mit Kohlenwasserstoff, wobei mithin der Alkohol in Wasser und Kohlenwasserstoff zerfällt, gebildet werden, sind sprechende Beweise für eine zwischen Sauerstoffsäuren und Aether, und zwischen Wasserstoffsäuren und Kohlenwasserstoff wirklich statt findende bedeutende Affinität. Zwar zerfällt beim Kochen die Aetherschwefelsäure, wenn das verdampfende Wasser beständig ersetzt wird, in Alkohol und Schwefelsäure, und die in

Wasser gelösten ätherschwefelsauren Salze in Alkohol und saures schwefelsaures Salz, aber concentrirte Aetherschwefelsäure liefert beim Erwärmen nach Sertürner Aether, und ätherschwefelsaure Salze geben nach Hennel zwar ebenfalls Alkohol, wenn sie durch *wässerige* Schwefelsäure zersetzt werden, aber Aether, wenn man sie durch *concentrirte* Schwefelsäure zersetzt. Alkohol wird daher in diesen Fällen erst wieder gebildet, indem der in Berührung mit wässriger Schwefelsäure frei werdende Aether mit den Elementen des Wassers zu Alkohol zusammentritt, gerade wie auch Alkohol gebildet wird, wenn man essigsuren Aether (Essigäther) mit wässrigem Kali erhitzt. Schwefelsäure, die bis auf einen gewissen Grad concentrirt ist, verändert den Aether nicht, daher entwickelt sich bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure, wenn diese Säure, wie es bei der Darstellung des Aethers der Fall ist, in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich befindet, Aether nicht Alkohol, und zugleich mit dem Aether geht bei gewissen Verhältnissen die ganze, bei andern ein Theil der Wassermenge mit über, welche sich aus dem Alkohol, bei der Verwandlung desselben in Aether, um Aetherschwefelsäure zu bilden, erzeugt hatte; daher erklärt sich die in dieser Beziehung sehr interessante Thatsache, dass bei der freiwilligen Zersetzung des festen ätherschwefelsauren Baryts Aether, nicht Alkohol sich bildet, indem die freiwerdende Schwefelsäure, mit welcher der Aether in Berührung tritt, nur die 2 At. Krystallwasser des Salzes aufnimmt. — Wenn man den Aether auf die Weise darstellt, dass man auf ein siedendes Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol beständig Alkohol nachtröpfeln lässt, so fallen Bildung und Zersetzung der Aetherschwefelsäure nahe zusammen: an der Stelle, wo der kalte Alkohol mit der siedenden Flüssigkeit in Berührung kommt, wird diese abgekühlt, Aetherschwefelsäure gebildet, und sofort wieder, bei fortgesetzter Erhitzung, zersetzt.

Daher findet man auch in der rückständigen Flüssigkeit wenige oder gar keine Aetherschwefelsäure mehr, sofern sie sich grösstentheils oder ganz in überdestillirenden Aether und zurückbleibende Schwefelsäure zersetzt hat; daher kann man mittelst einer gewissen Menge von Schwefelsäure jede beliebige Menge von Alkohol in Aether verwandeln, weil die Schwefelsäure unverändert bleibt, so bald nur der zersetzte Alkohol immer wieder durch frischen ersetzt und dadurch eine zu hohe Temperatur, bei welcher sich die Schwefelsäure zersetzen würde, vermieden wird.

Sauerstoffsaure Aetherarten.

Es wurde schon erwähnt, dass die Aetherschwefelsäure und die Aetherphosphorsäure als saure sauerstoffsaure Aetherarten zu betrachten sind, welche ausgezeichnet saure Eigenschaften besitzen, dass aber ein neutraler schwefelsaurer Aether in einem isolirten Zustand bis jetzt nicht entdeckt ist, indem das neutrale schwefelsaure Weinöl nicht als blosser schwefelsaurer Aether, sondern als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aether mit neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff oder nach Dumas als ein Gemenge von neutralem schwefelsaurem Aether mit Kohlenwasserstoff betrachtet werden muss. Mehrere andere, sowohl unorganische als vegetabilische Säuren bilden aber wirklich mit Aether neutrale Verbindungen, und da man bereits bei einer derselben, der Oxalsäure, eine neutrale und eine saure, der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung mit Aether entdeckt hat, so lässt sich erwarten, dass durch weitere Untersuchungen die Existenz der sauren Aetherarten als eine allgemeinere Thatsache nachgewiesen werden wird, woraus sich dann ergeben würde, dass die Bildung der verschiedenen Aetherarten nach einem analogen Typus vor sich geht, indem zuerst ein saurer Aether gebildet würde, aus dessen Zersetzung erst entweder wirk-

licher Aether oder neutraler sauerstoffsaurer Aether oder wasserstoffsaurer Kohlenwasserstoff hervorgienge.

Salpeteräther.

Synon. Salpeternaphta.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol ist, besonders bei Anwendung von Wärme, äusserst heftig. Der Salpeteräther ist eine Verbindung von wasserfreier untersalpetriger Säure mit Aether; soll daher Salpeteräther gebildet werden, so muss die Salpetersäure zu untersalpetriger Säure reducirt werden. Der Sauerstoff, den sie dabei abgibt, zersetzt einen Theil des Alkohols, es bildet sich kohlen-saures Gas, Wasser, Essigsäure u. s. f., während ein anderer Theil Alkohol in Wasser und Aether zerfällt, welcher letztere mit der untersalpetrigen Säure zu Salpeteräther zusammentritt. Aber selbst in der Kälte wird ein Theil Salpetersäure bei ihrer Einwirkung auf den Alkohol noch weiter als bis zur Bildung von untersalpetriger Säure desoxydirt, was man an der Entwicklung von Stickoxyd- und Stickoxydul-Gas erkennt, und dieses ist in noch viel bedeutenderem Grade der Fall, wenn man das Gemisch von Salpetersäure und Alkohol erwärmt. Daher ist in diesem letzteren Fall die Ausbeute an Salpeteräther schon aus dem Grunde geringer, weil dann eine grosse Menge von Salpetersäure weiter als bis zur Entstehung von untersalpetriger Säure desoxydirt wird, sie ist aber auch desswegen geringer, weil mit der grossen Menge von entwickelten Gasen eine sehr bedeutende Menge Salpeteräther verdampft, der nur unvollständig wieder verdichtet wird auch wenn man die Gase durch einen weit verlängerten erkälteten Raum führt; überdiss wird der Apparat leicht zerschmettert, weil die Menge des entwickelten Gases nicht schnell genug Gelegenheit findet zu entweichen, wenn man nicht Sorge trägt, das in der Retorte befindliche Gemisch von verdünnter Sal-

petersäure und Alkohol alsbald abzukühlen, so wie es zu sieden angefangen hat. Die sicherste und ausgiebigste Methode den Salpeteräther darzustellen, scheint daher die zu seyn, dass man bei einer Temperatur von höchstens $+15^{\circ}$ mäßig starke Salpetersäure und Alkohol ganz allmählig mit einander in Berührung treten lässt. Von den vielen zur Darstellung des Salpeteräthers vorgeschlagenen Methoden führe ich blos die von Black mit der von Berzelius angegebenen Modification an. Man giesst in eine cylindrische Flasche, die wenigstens dreimal so hoch als weit seyn und von dem Gemisch zu $\frac{2}{3}$ angefüllt werden muss, 9 Th. Alkohol von 0.83; hierauf lässt man mittelst eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung 4 Th. destillirtes Wasser fließen, mit der Vorsicht, dass sich Alkohol und Wasser nicht vermischen; dann lässt man mit derselben Vorsicht 8 Th. concentrirte und rauchende Salpetersäure unter das Wasser fließen. So enthält nun die Flasche 3 Schichten, von denen die unterste Salpetersäure, die mittlere Wasser, die oberste Alkohol ist. Man giesst die Flüssigkeiten in die Flasche an einem Ort ein, dessen Temperatur nicht über $+15^{\circ}$ steigt, um nicht genöthigt zu seyn, die Flasche an einen andern Ort zu bringen. Die Oeffnung der Flasche wird mit einem Kork verschlossen, durch den eine gebogene feine Glasröhre geht, welche auf den Boden einer schmalen, zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Flasche reicht. Säure und Alkohol kommen so allmählig im Wasser mit einander in Berührung, welches sich Anfangs etwas trübt, blau, dann grün, zuletzt klar und farblos wird. Es findet eine schwache Gasentwicklung statt; das entwickelte Gas ist anfangs kohlen-saures Gas, später entwickelt sich Stickoxydgas, dessen Menge zunimmt, während die des kohlen-sauren Gases abnimmt, aber nie Null wird; gegen das Ende entwickelt sich auch etwas Stickoxydulgas. Zuletzt fällt die Wasserschicht mit

der Säure-Schicht zusammen, es bleiben nur zwei Schichten übrig, von denen die obere gelb ist und aus Salpeteräther besteht, die untere farblos und sauer ist. Die entweichenden Gasarten sind mit Salpeterätherdampf gesättigt, den sie an den Alkohol der Vorlage absetzen, welchen man zu einer neuen Operation anwenden kann. Nach 48, höchstens 60 Stunden ist der Process beendigt; man öffnet die Flasche und hebt den Aether von der Flüssigkeit ab. Um ihn von Säure, Alkohol und Wasser zu befreien, schüttelt man ihn mit einem gleichen Volumen Wasser, welchem man etwas mehr kaustisches Kali, als zur Sättigung der freien Säure nöthig ist, zugesetzt hat, und destillirt ihn entweder über eine kleine Menge eines Gemenges von Chlorcalcium mit gebrannter Bittererde, oder schüttelt ihn, nach der Behandlung mit Wasser, so lange mit Pulver von gebranntem Kalk, bis er Lacmus nicht mehr röthet, und giesst ihn dann von dem freien und dem an Säure gebundenen Kalk ab, welcher im Salpeteräther nicht löslich zu seyn scheint.

Eigenschaften des Salpeteräthers. Blassgelbe Flüssigkeit von 0.886 spec. Gew. bei $+4^{\circ}$, von stechendem, süßlichem Geschmack und durchdringendem, den Kopf stark einnehmenden Aethergeruch, der zugleich an den von reifen Reinetten erinnert. Kocht bei 0.758 Meter Luftdruck bei 21° , verdampft schon unter dieser Temperatur an der Luft unter starker Kälteerzeugung. Spec. Gew. des Dampfes 2.627. Ist leicht entzündlich und brennt mit klarer, weißer Flamme.

Der Salpeteräther zersetzt sich unter allen Aetherarten am leichtesten. Er zersetzt sich selbst in vollkommen gefüllten und verkorkten Flaschen nach und nach von selbst, noch schneller, wenn er destillirt wird, oder in Berührung mit Wasser sich befindet, zumal wenn in diesem Alkali gelöst ist; es entwickelt sich hierbei Stickoxydgas, und die

Säure, welche sich bildet, ist theils salpetrige Säure, theils eine der Aepfelsäure (?) ähnliche Säure. Am besten hält sich der Salpeteräther, wenn man ihn durch Chlorcalcium gänzlich entwässert, und in vollkommen angefüllten und verkorkten Flaschen aufbewahrt. — Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet gibt er ausser den Producten von gewöhnlichem Aether, Stickoxydgas, Stickgas und blausaures Ammoniak.

Im Wasser ist er nur wenig (in 48 Theilen) löslich und zersetzt sich bald. Mit Alkohol lässt er sich in allen Verhältnissen mischen. Der *Spiritus nitri dulcis*, versüsseter Salpetergeist, ist ein Gemisch von Salpeteräther und Alkohol, das man gewöhnlich durch Destillation von verdünnter Salpetersäure mit überschüssigem Alkohol darstellt. — Auch dieser auf die gewöhnliche Weise dargestellte alkoholhaltige Salpeteräther wird allmählig sauer, er soll sich jedoch, ohne sauer zu werden, erhalten, wenn er, durch Destillation über wasserfreien salpetersauren Kalk, vollkommen vom Wasser befreit wird.

Die Analyse des Salpeteräthers zeigt, dass er Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in solchen relativen Mengen enthält, dass man ihn als eine Verbindung von 1 At. Aether mit 1 At. untersalpetriger Säure betrachten kann; auch stimmt das spec. Gewicht des Salpeterätherdampfs gut mit der Voraussetzung überein, dass sich 1 Maass Aetherdampf mit 1 Maass untersalpetrigsaurem Dampf zu 2 Maassen Salpeterätherdampf (d. h. ohne Condensation) verbinde. — Das spec. Gew. des Aetherdampfs ist nemlich = 2.586, und das spec. Gewicht des untersalpetrigsauren Dampfs (sofern man annimmt, dass 1 Maass Stickgas und $1\frac{1}{2}$ Maasse Sauerstoffgas, aus welchen die untersalpetrige Säure besteht, sich zu 1 Maass untersalpetrigsaurem Dampf verbinden) = 2.6309. Wenn sich daher wirklich 1 Maass Aetherdampf mit 1 Maass untersalpetrigsaurem Dampf zu 2 Maassen Salpeterätherdampf verbindet, so ist das specif. Gewicht des Salpeterätherdampfs

= $\frac{2.586 + 2.631}{2}$ = 2.6085, Die unmittelbare Abwägung gab
2.627.

Oxaläther.

Synon. Kleenaphtha.

Oxaläther bildet sich schon bei der blossen Einwirkung von Oxalsäure auf wasserfreien Alkohol, wenn man z. B. 1 Th. Oxalsäure mit 8 Th. wasserfreiem Alkohol digerirt und dann destillirt. Die Aetherbildung geht aber auf diese Weise schwierig von statten, wird dagegen durch Zusatz von Schwefelsäure in hohem Grade befördert, wobei sich dann allerdings auch gewöhnlicher Aether bildet, von dem man den Oxaläther befreien muss.

Man destillirt nach Dumas und Boullay 1 Th. Alkohol (der nicht wasserfrei zu seyn braucht) mit 1 Theil Sauerkleesalz (saurem oxalsaurem Kali) und 2 Th. Vitriolöl, bis die Retorte keinen Alkohol mehr enthält; zuerst geht Alkohol über, dann gewöhnlicher Aether, dann eine ölige, sich zu Boden setzende Flüssigkeit (Oxaläther). Man giesst den Alkohol ab, schüttet ihn in die Retorte zurück, und destillirt von Neuem und wiederholt dieses noch einmal, wobei man neue Mengen von Oxaläther erhält, und auch durch Wasser aus dem überdestillirten Alkohol noch etwas Oxaläther ausscheiden kann. Die schwere Flüssigkeit wird hierauf in einem Cylinder mit Wasser geschüttelt, der Luft ausgesetzt, um den gewöhnlichen Aether, der sie anfangs oft leichter als Wasser macht, zu verdampfen, dann in einem kurzhalsigen Glaskolben mit fein geriebener Bleiglätte gekocht, bis der Siedpunkt der Flüssigkeit, der Anfangs bei 90° bis 100° eintritt, bis auf 183° bis 184° gestiegen ist. Durch diese Behandlung wird der Oxaläther von allem gewöhnlichen Aether, Alkohol, Wasser und freier Oxalsäure (die mit Bleioxyd in Verbindung tritt) befreit; man

giesst ihn jetzt ab und destillirt ihn in einer sehr trockenen Retorte. — Nach Serullas soll der so gereinigte Aether noch etwas schwefelsaures Weinöl enthalten, von dem er sich durch Sieden und Destilliren über Bleiglätte nicht vollkommen befreien lasse.

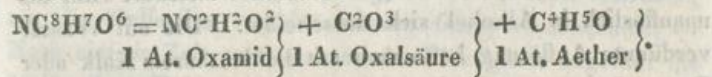
Eigenschaften des Oxaläthers. In reinem Zustand farblose (sonst gelbliche) Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, von aromatischem, aber zugleich knoblauchartigem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack. Spec. Gew. 1.0929 bei $+7^{\circ}.5$; sinkt daher in Wasser unter. Siedet zwischen $+183^{\circ}$ und 184° . Löst sich nur wenig im Wasser, im Alkohol aber in allen Verhältnissen, und wird daraus durch Wasser gefällt.

Der Oxaläther zersetzt sich, wenn er längere Zeit in Berührung mit Wasser sich befindet; es scheidet sich krytallisirte Oxalsäure aus. Durch Alkalien wird er leicht in oxalsaures Alkali und in Alkohol zersetzt. 100 Th. Oxaläther liefern, durch Alkali zersetzt, 48.98 wasserfreie Oxalsäure und 62.18 wasserfreien Alkohol, zusammen also 111.16 Th. Nimmt man dagegen an, dass der Oxaläther aus wasserfreier Oxalsäure und Aether bestehe, und dass der Alkohol erst bei der Zersetzung des Oxaläthers durch Alkali sich aus dem Aether gebildet habe, indem letztere dabei die hierzu erforderliche Menge von Wasser mit sich verband, so bestehen 100 Th. Oxaläther aus 48.98 Oxalsäure und 49.84 Aether, zusammen 98.82 Th. Man muss daher wirklich, zumal da ein Gewichtsverlust bei einem solchen Versuch unvermeidlich ist, den Oxaläther als eine Verbindung von Oxalsäure und Aether und zwar von je einem Atom von beiden, betrachten. Seine Zusammensetzung wird daher durch $C^2O^3 + C^4H^5O$ ausgedrückt.

Die Zersetzungen, welche der Oxaläther durch Ammoniak erleidet, bieten ein grosses Interesse dar. Es wurde oben (S. 1041.) angeführt, dass 1 At. Oxaläther durch 1 At.

wässeriges Ammoniak, das übrigens im Ueberschuss zugesetzt wird, in 1 At. Alkohol und 1 At. Oxamid = $\text{NC}^2\text{H}^2\text{O}^2$ zersetzt wird. Durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Oxaläther erhält man eine vom Oxamid verschiedene Verbindung. Man lässt trockenes Ammoniakgas über Oxaläther streichen. Er zersetzt sich hierbei in eine weisse feste Substanz, welche Dumas Oxamethan, Mitscherlich Aetheroxamid genannt hat, und in Alkohol. Der Alkohol dampft vom Aetheroxamid theils durch Vermittlung des Ammoniakstromes weg, theils wird er durch gelindes Erwärmen im Wasserbade entfernt. Man erhält Aetheroxamid nach Mitscherlich, wenn man zu einer Auflösung von Oxaläther in Alkohol vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen hinzusetzt, bis Oxamid (welches im Alkohol fast unlöslich ist) sich niederschlagen anfängt. Lässt man dann die Flüssigkeit stehen, so krystallisirt ein Theil Aetheroxamid in grossen, schönen Krystallen heraus; ein anderer Theil scheidet sich beim Abdampfen der Flüssigkeit aus.

Das Aetheroxamid ist weiss, blättrig, perlmutterglänzend, von fettem Ansehen, schmilzt unter 100° , verflüchtigt sich aber erst über 220° und bildet bei der Sublimation strahlenförmige Blätter. Wird von Alkohol unverändert gelöst, durch Kochen mit Wasser aber sauer, und wahrscheinlich in doppeltoxalsaures Ammoniak und Alkohol zersetzt. Es ist $\text{NC}^2\text{H}^2\text{O}^6$, folglich so zusammengesetzt, dass man es als eine Verbindung von 1 At. Oxamid, 1 At. Oxalsäure und 1 At. Aether, d. h. als eine Verbindung von 1 At. Oxamid mit 1 At. Oxaläther betrachten kann.



Aetheroxalsäure.

Die Aetheroxalsäure ist eine der Aetherschwefelsäure vollkommen analoge Säure, indem sie, wie diese, aus zwei

Atomen Säure und 1 At. Aether besteht, mithin als eine Verbindung von 1 At. Oxalsäure mit 1 At. neutralem oxalsaurem Aether (Oxaläther) betrachtet werden kann. Wird Aetheroxalsäure mit einer Basis, die nicht zersetzend auf sie einwirkt, gesättigt, so sättigt sich blos das eine von den beiden Oxalsäure-Atomen, indem das andere als durch den Aether gesättigt betrachtet werden kann, gerade wie dieses auch bei der Aetherschwefelsäure der Fall ist. Behandelt man Oxaläther mit überschüssigem kaustischem Kali, so wird er, wie schon erwähnt wurde, in Alkohol und oxalsaures Kali zersetzt: löst man dagegen Oxaläther in wasserfreiem Alkohol auf, und setzt nur so viel einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol zu, als nöthig ist, um die Hälfte der im Oxaläther enthaltenen Oxalsäure zu sättigen, so wird nach Mitscherlich nur die Hälfte des Oxaläthers in Alkohol und oxalsaures Kali zersetzt, welches letztere mit der andern Hälfte des unzersetzten Oxaläthers ätheroxalsaures Kali bildet, das in wasserfreiem Alkohol fast ganz unlöslich ist und daher in krystallinischen Schuppen herausfällt. Hat man eine etwas zu grosse Menge von Kalihydrat zugesetzt, so bildet sich auch oxalsaures Kali, welches von dem ätheroxalsauren Kali dadurch getrennt werden kann, dass man das Salz mit wasserhaltigem Alkohol behandelt, welcher das ätheroxalsaure Kali, nicht aber das oxalsaure Kali löst. Aus der alkoholischen Lösung des ätheroxalsauren Kalis lässt sich dann die Aetheroxalsäure mittelst Schwefelsäure isolirt darstellen; sie bleibt im Alkohol gelöst, während das gebildete schwefelsaure Kali als unauf löslich in Alkohol sich ausscheidet. Die mit Wasser verdünnte Auflösung kann man mit kohlen saurem Kalk oder Baryt sättigen, und ätheroxalsauren Kalk und Baryt durch Abdampfen im Wasserbade u. s. f. krystallisirt erhalten; aus letzterem Salz erhält man mittelst Schwefelsäure die Aetheroxalsäure rein.

Die Aetheroxalsäure lässt sich weder im Wasserbade noch im luftleeren Raum ohne Zersetzung eindampfen, sondern es bleibt, wenn alles Wasser verdampft ist, reine Oxalsäure zurück, die bekanntlich mit Kalk kein lösliches Salz bildet, während der ätheroxalsaure Kalk im Wasser löslich ist. Mit verschiedenen Basen, z. B. Kupferoxyd lässt sie sich nicht verbinden, sondern zersetzt sich.

Die Zusammensetzung der Aetheroxalsäure wurde durch Verbrennung des ätheroxalsauren Kalis mit Kupferoxyd von Mitscherlich bestimmt und lässt sich durch $2 \text{CO}^3 + \text{C}^4\text{H}^5\text{O}$, oder durch $\text{CO}^3 + (\text{CO}^3 + \text{C}^4\text{H}^5\text{O})$ darstellen. Die Aetheroxalsäure kann daher, wie schon bemerkt worden, als eine Verbindung von 1 At. Oxalsäure mit 1 At. Oxaläther, das Aetheroxamid dagegen als eine Verbindung von 1 At. Oxamid mit 1 At. Oxaläther betrachtet werden. Die Aetheroxalsäure verhält sich daher zu der Oxalsäure wie das Aetheroxamid zum Oxamid, daher ist der Name Aetheroxamid viel bezeichnender als der Name Oxamethan.

Oxychlorcarbonäther.

Syn. Ether oxychlorocarbonique.

Dieser Aether wurde von Dumas entdeckt; man erhält ihn bei der Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf Chlorkohlenoxydgas (S. 199.). Der Alkohol erhitzt sich in diesem Gas und färbt sich gelb. Man schüttelt die Flüssigkeit in dem das Gas enthaltenden Ballon und lässt, wenn die Einwirkung beendigt zu seyn scheint, Luft eintreten, um die Stelle des verschwundenen Gases einzunehmen. — Nach einiger Zeit setzt man zu der Flüssigkeit ungefähr die Hälfte ihres Volumens Wasser: es bilden sich 2 Schichten, von denen die schwerere ein öliges Ansehen hat und wie Oxaläther aussieht, die leichtere, wässrige, stark mit Salzsäure angeschwängert ist. Das ölige Product ist der Oxy-

chlorcarbonäther: man rectificirt ihn im Wasserbade über Chlorcalcium und Bleiglätte.

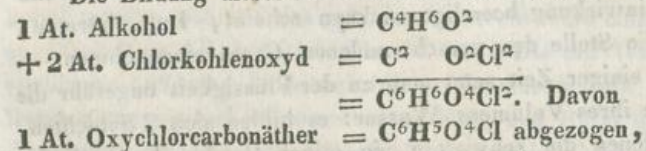
Eigenschaften. Farblose, sehr flüssige Flüssigkeit, ohne Wirkung auf Lacomus. Spec. Gew. = 1.133 bei +15°. Siedet bei 94° unter einem Druck von 0.773 Met., spec. Gew. seines Dampfes = 3.82. Mit viel Luft gemengt, riecht der Dampf ziemlich angenehm; rein eingeathmet ist er erstickend und erregt heftiges Thränen. Brennt mit grüner Flamme.

Seine Zusammensetzung ist in Atomen ausgedrückt $\text{ClO}^4\text{C}^6\text{H}^5$. Dumas betrachtet diesen Aether als einen den übrigen sauerstoffsäuren Aetherarten analogen Körper, d. h. als eine Verbindung von 1 At. Aether mit 1 At. einer Säure und bezeichnet ihn daher durch $(\text{H}^4\text{C}^4 + \text{HO}) \} + \text{C}^2\text{O}^3\text{Cl}$
Aether }

Nach dieser Ansicht ist $\text{C}^2\text{O}^3\text{Cl}$ eine Säure, welche Dumas *Oxychlorcarbonsäure*, *acide oxychlorocarbonique* nennt, deren wirkliche Existenz er aber nicht nachgewiesen hat.

Das Chlorkohlenoxyd ist COCl , man kann es als Kohlensäure CO^2 betrachten, in welchem das eine der Sauerstoffatome durch 1 At. Chlor, oder das eine der 2 Maasse Sauerstoffgas durch 2 Maasse Chlor ersetzt ist; die Oxychlorcarbonsäure ist $\text{C}^2\text{O}^3\text{Cl}$ oder $\text{CO}^{1\frac{1}{2}}\text{Cl}^{\frac{1}{2}}$, d. h. Kohlensäure, in welcher ein halbes Sauerstoffatom durch $\frac{1}{2}$ At. Chlor, oder der vierte Theil von den 2 Maassen Sauerstoffgas der Kohlensäure, d. h. $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoff durch 1 Maass Chlor ersetzt ist.

Die Bildung dieses Aethers lässt sich leicht übersehen.



bleibt $\text{H} \quad \text{Cl}$, d. h. 1 Atom Salzsäure, 1 At. Alkohol bildet demnach mit 2 At. Chlor-

kohlenoxyd, 1 At. Oxychlorcarbonäther und 1 At. Salzsäure.

Aethercarbonamid (Urethan, Dumas).

Ammoniakgas, so wie concentrirtes wässeriges Ammoniak zeigen eine sehr lebhafte Einwirkung auf den Oxychlorcarbonäther, und es bildet sich dabei, neben salzsaurem Ammoniak, eine dem Aetheroxamid (Oxamethan D.) analoge Substanz, das *Aethercarbonamid (Urethan D.)*, d. h. eine Verbindung von Carbonamid mit kohlen-saurem Aether.

Man dampft das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Oxychlorcarbonäther zur vollkommenen Trockenheit ab, bringt den Rückstand in eine trockene Retorte und destillirt in einem erhitzten Oelbad. Die neue Materie destillirt als eine farblose Flüssigkeit über, die zu einer blättrigen, wallrathähnlichen Masse erstarrt. Trübt die wässerige Lösung dieser Substanz die Silbersalze, so destillirt man von Neuem. In der Retorte bleibt Salmiak zurück.

Das Aethercarbonamid ist weiss, unter 100° schmelzbar, und bei ungefähr 180° unzersetzt überdestillirbar, wenn es trocken ist; ist es aber feucht, so zersetzt sich ein Theil bei der Destillation unter Erzeugung von Ammoniak. Es löst sich sehr leicht sowohl in heissem als kaltem Wasser; die Lösung ist neutral und trübt Silbersalze nicht. Es löst sich auch sehr gut in, selbst wasserfreiem, Alkohol. Es besitzt eine ganz ausgezeichnete Neigung zu krystallisiren.

Das Aethercarbonamid ist $C^6NH^7O^4$, seine Zusammensetzung kann daher durch $CO^2 + C^4H^5O \left\{ \begin{array}{l} + CO + NH^2 \\ \text{kohlensaurer Aether} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \\ \text{Carbonamid} \end{array} \right\}$ dargestellt werden.

$CO + NH^2$ kann man aber ein Amid der Kohlensäure (Carbonamid) nennen, so wie man $C^2O^2 + NH^2$ ein Amid der Oxalsäure (Oxamid) nennt; denn so wie letzteres dadurch, dass sich 1 Atom Wasser zersetzen und der Sauer-

stoff desselben mit C^2O^2 , der Wasserstoff mit NH^2 sich verbinden würde, in ein Atom Oxalsäure und 1 At. Ammoniak verwandeln würde, so würde das Carbonamid durch Wasserzersetzung in 1 At. Kohlensäure und 1 At. Ammoniak sich verwandeln. Uebrigens lassen sich der Zusammensetzung des Aethercarbonamids noch eine Menge andere Deutungen geben: man kann es z. B. als trockenes milchsaures Ammoniak (mit dem es aber gar keine andere Aehnlichkeit hat) oder als eine Verbindung von kohlen-sau-rem Aether mit Harnstoff betrachten. Diese letztere Beziehung hat Dumas veranlasst, diesem Körper den Namen *Urethan* zu geben. Das spec. Gewicht des Aethercarbonamid-dampfes fand Dumas = 3.14; verwandelt man die Atome in Maasse und addirt die specifischen Gewichte zusammen, so erhält man 12.386, welche Zahl durch 4 dividirt 3.096 gibt.

Man sieht übrigens, dass nach der hier aufgestellten Ansicht das Aetheroxamid (Oxamethan) dem Aethercarbonamid (Urethan) ganz analog ist, denn so wie ersteres als eine Verbindung von oxalsaurem Aether (Oxaläther) mit Oxamid betrachtet werden kann, so kann man letzteres als eine Verbindung von einem (übrigens für sich noch nicht dargestellten) kohlen-sauren Aether mit Carbonamid betrachten.

Essigäther.

Synon. Essignaphtha.

Bei der Destillation des Weins und des noch etwas alkoholhaltigen Fruchtes-sigs wird bisweilen etwas Essigäther erhalten. Man erhält ferner Essigäther, wenn man ein Gemisch von gleichen Theilen sehr starkem Alkohol und ganz concentrirter Essigsäure destillirt, das Destillat mehreremale in die Retorte zurückgiesst und von Neuem destillirt. Die Aetherbildung, welche auf diese Weise äusserst langsam von statten geht, wird aber ungemein befördert durch Zusatz

satz einer stärkeren Mineralsäure, namentlich der Schwefelsäure. Man destillirt entweder ein Gemisch von 100 Alkohol, 63 concentrirter Essigsäure und 17 Vitriolöl, oder ein Gemisch von Alkohol, essigsaurem Salz und etwas mehr Vitriolöl, als zur Zersetzung dieses Salzes erfordert wird, z. B. 10 Alkohol, 12 essigsaures Natron und 6 Vitriolöl, oder $4\frac{1}{2}$ wasserfreien Alkohol, 16 wasserfreien Bleizucker und 5 Vitriolöl u. s. f.

Der Essigäther muss von etwa beigemengter freier Säure, von Aether, Alkohol und Wasser befreit werden. Die Säure wird durch Schütteln mit etwas Kalihydrat entfernt. Vom gewöhnlichen Aether kann man nach Liebig den Essigäther durch Erwärmen bis 40° befreien, was ohne bedeutenden Verlust geschieht, da der Essigäther erst bei $+74^{\circ}$ siedet. Legt man hierauf Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hinein, und giesst den Essigäther, sobald diese auf der Oberfläche geschmolzen sind, ab, und bringt ihn mit frischen Stücken von Chlorcalcium in Berührung, so entfernt man das Wasser und den Alkohol, welche sich mit dem Chlorcalcium verbinden. So wie aber der Essigäther wasserfrei geworden ist, löst er eine nicht unbeträchtliche Menge Chlorcalcium auf und bildet damit eine krystallisirte Verbindung. Durch Destillation dieser Verbindung erhält man den Essigäther rein. Die Reinheit dieses Aethers erkennt man nach Dumas und Boullay daran, dass das spec. Gewicht seines Dampfes 3.06 ist.

Eigenschaften des Essigäthers. Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Aethergeruch und angenehm durchdringendem Geschmack; röthet nicht Lacmus. Spec. Gew. 0.886 bei $+7^{\circ}$ (Thénard). Kocht unter einem Druck von 0.76 Meter bei $+74^{\circ}$, spec. Gew. des Dampfs = 3.06. Ist leicht entzündlich und verbrennt mit gelblich weisser Flamme unter Ausstossung von Essigsäure - Dämpfen und Zurücklassung von wässriger Essigsäure.

Bei abgehaltener Luft lässt sich der Essigäther unzer-
setzt aufbewahren; in einer halb mit Luft gefüllten Flasche
aber wird er, auch im Dunkeln, bald sauer. Er löst sich
bei $+17^{\circ}$ in $7\frac{1}{2}$ Th. Wasser auf; wird diese Auflösung
mit wässrigem Kali destillirt, so geht Alkohol über und
essigsäures Kali bleibt zurück. Auch beim blossen län-
geren Zusammenstehen des Essigäthers mit Salzbasen bilden
sich essigsäure Salze; sogar in Berührung mit Wasser wird
er sauer. Mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure de-
stillirt, zersetzt er sich in Salpeteräther, gewöhnlichen Ae-
ther, Salzäther und in Essigsäure. Im Uebrigen verhält sich
der Essigäther wie die übrigen Aether, löst Schwefel, Phos-
phor, fette Substanzen u. s. f. auf. Auch lässt er sich mit
Alkohol in jedem Verhältniss mischen; ein solches Gemisch
wird *versüsste Essigsäure, liquor anodynus vegetabilis*
genannt.

Der Essigäther kann als eine Verbindung von 1 At.
wasserfreier Essigsäure und 1 At. Aether, als $C^+H^3O^3 +$
 C^+H^5O betrachtet werden und besteht daher (vergl. S. 963.)
aus 8 Maassen Kohlenstoffdampf, 16 Maassen Wasserstoff-
gas und 4 Maassen Sauerstoffgas. Setzt man das Gewicht
eines Maasses eines Gases seinem spec. Gewicht gleich, so
wägen diese 28 Maasse Gas 12.25352 (vergl. S. 964.); zie-
hen sich daher diese 28 Maasse Gas auf den 4ten Theil ih-
res Volumens zusammen, so erhält man die Zahl 3.065,
welche mit dem durch directen Versuch bestimmten spec.
Gewicht des Essigätherdampfs = 3.06 ganz übereinstimmt.
2 Maasse Kohlenstoffdampf verbinden sich daher mit 4 Maas-
sen Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas zu 1 Maass
Essigätherdampf.

*Acetal.**Synon. Sauerstoffäther.*

Wenn Alkohol in Berührung mit Pulver von metallischem Platin an die Luft gestellt wird, so verwandelt er sich, wie später ausführlicher gezeigt werden wird, unter Absorption von Sauerstoffgas, zuletzt in Wasser und Essigsäure. Im Anfang dieser Zersetzung bildet sich aber, neben Essigsäure, Essigäther und dem nachher anzuführenden Aldehyd ein ätherartiges Product, das *Acetal*, welches nach Liebig so zusammengesetzt ist, dass man es als eine Verbindung von 3 Atomen Aether mit 1 At. wasserfreier Essigsäure, gleichsam als einen basischen Essigäther betrachten kann. Allmählig zersetzt sich dann dieses Product, unter weiterer Absorption von Sauerstoffgas, in Essigsäure und Wasser.

Man stellt das Acetal nach Döbereiner, dem Entdecker desselben, auf folgende Weise dar. Man giesst in eine flache Schale Weingeist, und stellt dicht über die Oberfläche der Flüssigkeit einige Uhrgläser, die mit Wasser durchfeuchtetes (um Anzünden zu verhüten) schwarzes Platinpulver enthalten, wie es z. B. durch Reduction von schwefelsaurem Platinoxyd mittelst Alkohol erhalten wird; stürzt hierauf eine hohe, oben offene Glasglocke über die Schale, so dass sie mit ihrem Rand in den Alkohol der Schale zu stehen kommt, und also das, was sich auf der innern Fläche der Glocke verdichtet, in den Alkohol abfließen kann. So wie die Flüssigkeit so sauer geworden ist, dass sie mit Kreide aufbraust, destillirt man sie über kohlen-saures Kali, worauf gepulvertes Chlorcalcium, welches Wasser und Alkohol aufnimmt, aus dem Destillat eine bedeutende Menge Acetal ausscheidet, das man über Chlorcalcium rectificirt. Das so dargestellte Acetal enthält Essigäther und Aldehyd; es fängt nach Liebig bei 54° an zu sieden und der Sied-

punkt steigt gegen das Ende bis auf 94°. Destillirt man die Hälfte ab, so gibt das zuerst übergehende mit Ammoniakgas eine reichliche Menge Krystalle von Aldehydammoniak — eine den Aldehyd charakterisirende Verbindung —, während sich in dem zuletzt Uebergehenden keine Spur dieser Verbindung zeigt. Als reines Acetal ist die Flüssigkeit zu betrachten, welche mit Ammoniakgas keine Krystalle erzeugt, und bei wiederholten Rectificationen über Chlorcalcium im Wasserbade bei 94 bis 95° übergeht.

Das Acetal ist farblos und dünnflüssig wie Aether, riecht wie wasserfreier Salpeterätherweingeist. Spec. Gew. 0,823 bei + 20°, siedet bei 94 bis 95°. Reagirt nicht sauer. Wasser löst $\frac{1}{6}$ seines Volumens. Lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen. Bildet mit einer weingeistigen Lösung von Kali, aber nur beim Zutritt der Luft, ein gelbes Harz, wobei wirklich Sauerstoff verschluckt wird. Die Zusammensetzung des Acetals lässt sich durch $C^4H^3O^3 + 3 \times C^4H^5O$ darstellen. Wenn daher der aus 1 At. Essigsäure und 1 At. Aether bestehende Essigäther *neutraler* essigsaurer Aether genannt wird, so kann das Acetal, ungeachtet es nicht alkalisch reagirt, *basisch* essigsaurer Aether genannt werden. — Es ist bemerkenswerth, dass bei dieser langsamen Verbrennung des Alkohols durch Vermittlung einer *schwachen* Essigsäure Aether gebildet wird; der *status nascens* der Essigsäure scheint den Mangel an Stärke zu ersetzen.

Döbereiner glaubte zwei neue Aetherarten entdeckt zu haben, die sich bei der Destillation eines Gemisches von wasserfreiem Alkohol, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd oder schwefelsäurehaltiger Chromsäure, bilden sollen. Bei der Einwirkung der Wärme entwickelt sich eine Menge weisser, dichter Dämpfe, die sich zu zwei verschiedenen Flüssigkeiten, einer schwereren, an Quantität geringeren, und einer leichteren verdichten. Erstere hat Döbereiner *schweren*, letztere *leichten Sauerstoffäther* genannt. Gay-Lussac hat aber gezeigt,

dass der schwere Sauerstoffäther nichts anders als schwefelsaures Weinöl ist, und Liebig hat gezeigt, dass die über diesem schwefelsauren Weinöl schwimmende Flüssigkeit ein Gemeng von gemeinem Aether, Alkohol und einer *eigenthümlichen flüchtigen Substanz* ist, die durch Kali in einen braunen harzähnlichen Körper zersetzt wird, und dass durch Destillation dieser Flüssigkeit über Chlorcalcium Aether erhalten wird, der, wenn er wiederholt mit Wasser gewaschen wird, Geruch und übrige Eigenschaften des gemeinen Aethers erhält. — Döbereiner hatte ferner gefunden, dass sein leichter Sauerstoffäther mit Ammoniakgas eine weisse, krystallinische Verbindung bildet, und Liebig zeigte später, dass diese Verbindung von der eigenthümlichen flüchtigen Substanz (Aldehyd) gebildet wird und bestätigte damit die Existenz des von Döbereiner entdeckten leichten Sauerstoffäthers, der nichts anderes als unreiner Aldehyd ist. Döbereiner hielt endlich das Acetal für identisch mit seinem leichten Sauerstoffäther, weil auch das Acetal mit Kali zusammengebracht, ein braunes Harz erzeugt. Aber dieses Harz erzeugt sich aus Acetal bloß beim Zutritt der Luft und unter Sauerstoffgas-Absorption, während jene leichte, über dem schwefelsauren Weinöl schwimmende Flüssigkeit des Luftzutritts nicht bedarf, um in Harz verwandelt zu werden und für sich oder mit Ammoniak vermisch salpetersaures Silberoxyd reducirt, was das Acetal nicht thut.

Aldehyd.

Wir haben den Essigäther als eine Verbindung von Aether mit wasserfreier Essigsäure betrachtet, weil er aus Essigsäure und Alkohol erhalten und in Essigsäure und Alkohol wieder zersetzt wird, und weil seine Zusammensetzung wirklich von der Art ist, dass wenn wasserfreie Essigsäure als Bestandtheil desselben angenommen wird, und 1 Atom wasserfreie Essigsäure weggenommen wird, das Uebrigbleibende einem Atom Aether entspricht. Seine empirische Formel ist C^2H^2O oder $C^+H^+O^2$, und er liesse sich daher auch als $C^2H^2 + O$, d. h. als ein Oxyd des ölbil-

denden Gases betrachten, während sowohl der Aether als der Alkohol als Hydrate des ölbildenden Gases betrachtet werden können.

Eine mit dem Essigäther hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung vollkommen übereinstimmende, aber in Absicht auf Eigenschaften von demselben sehr verschiedene Verbindung wird bei der Zersetzung des Alkohols oder Aethers auf die mannigfaltigste Weise erhalten; Döbereiner hat zuerst die Verbindung dieses Körpers mit Ammoniak bemerkt, Liebig hat sie genauer untersucht und den Körper selbst *Aldehyd* genannt.

Darstellung des Aldehyds. Ein Gemisch von 4 Th. 80 procentigem Alkohol, 6 Th. Mangansuperoxyd, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser wird der Destillation unterworfen. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd zuerst über nebst etwas Alkohol und Kohlensäure, später geht Essigäther und Ameisensäureäther, und endlich Essigsäure und Ameisensäure über. Man unterbricht die Destillation, sobald das Destillat anfängt sauer zu reagiren, was der Fall ist, wenn ungefähr 6 Th. übergegangen sind. Dieses Destillat wird, mit gleichviel Chlorcalcium gemischt, im Wasserbade destillirt und 3 Th. (die Hälfte) abgezogen, welche zum zweitemal mit Chlorcalcium auf gleiche Weise behandelt werden, so dass man zuletzt $1\frac{1}{2}$ Theile einer Flüssigkeit erhält, die von Wasser ganz, von Alkohol und Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd enthält. Man vermischt nun diese Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volumen Aether, umgibt sie mit kaltem Wasser und leitet trockenes Ammoniakgas durch eine Sicherheitsröhre hinein, um das wegen rascher Absorption zu befürchtende Zurücksteigen in den Ammoniakentwicklungsapparat zu verhindern. Würde man dieses Gas in die nicht zuvor mit Aether verdünnte Flüssigkeit leiten, so würde die vollständige Sättigung schwierig seyn, weil die Flüssigkeit

sigkeit bald zu einem krystallinischen Brei gestehen würde. — Es bilden sich durchsichtige, farblose Krystalle von Aldehydammoniak, die man zwei bis dreimal mit reinem Aether abwäscht, hierauf in 2 Th. Wasser löst und mit 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 4 Th. Wasser verdünnt wurde, aus einer mit einem sehr guten Abkühlungsapparat in Verbindung gesetzten Retorte destillirt. Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, sobald das Wasser im Wasserbade zu sieden anfängt. Der erhaltene wasserhaltige Aldehyd wird in einer trockenen und (um Erhitzung und Verflüchtigung von Aldehyd zu verhüten) abgekühlten Retorte mit seinem gleichen Volumen Chlorcalcium in groben Stücken vermischt und im Wasserbade rectificirt und dieselbe Operation noch einmal wiederholt. Wenn die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf $+ 30^{\circ}$ gestiegen ist, so ist aller Aldehyd übergegangen, der nun vollkommen rein ist.

Wie schon erwähnt wurde, lässt sich der Aldehyd ausser der angeführten Methode noch auf verschiedene andere Weisen erhalten.

1.) Statt den Alkohol mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zu destilliren, kann man ihn mit schwefelsaurer Chromsäure destilliren.

2.) Man sättigt verdünnten Alkohol mit Chlorgas unter beständiger Abkühlung. Wenn der Chlorgeruch sich verloren hat, wird $\frac{1}{20}$ abdestillirt, das man dann mehrmals über Chlorcalcium rectificirt, bis es so weit vom Wasser befreit ist, dass es sich mit Aether vermischen lässt; hierauf sättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniakgas und erhält so eine reichliche Menge Aldehydammoniak u. s. f. Bei diesem Process wird ausser Aldehyd und Salzsäure kein anderes Product erhalten. — Der sogenannte schwere Salzäther enthält ebenfalls viel Aldehyd.

3.) Wenn man ein Gemisch von 3 Th. 80 procentigem Alkohol und 2 Th. Salpetersäure von 1.25 destillirt und das Destillat im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine grosse Menge Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt sich in zwei Schichten trennt, von dem die untere eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak in Wasser ist.

4.) Bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe wird eine grosse Menge Aldehyd neben Acetal, Essigsäure und Essigäther gebildet. Vertheilt man unter einer hohen, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenen Glasglocke, über einer Schale mit Weingeist, mehrere, angefeuchtetes Platinschwarz enthaltende Uhrgläser, so ist nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Weingeist sauer geworden. Wird die mit Kreide neutralisirte Flüssigkeit destillirt und das Destillat mit Chlorcalcium gesättigt, so scheidet sich eine leichte, ätherartige Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von Essigäther, Acetal und Aldehyd ist. Destillirt man von dieser Flüssigkeit die Hälfte ab, so gibt das zuerst Uebergehende mit Ammoniakgas eine reichliche Menge Krystalle von Aldehydammoniak, während sich in dem zuletzt Uebergehenden beim Sättigen mit diesem Gas keine Spur von dieser Verbindung zeigt.

5.) Wenn man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken angefüllte glühende Glasröhre treibt, so zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, ein brennbares Gas (Gemeng von ölbildendem Gas und Sumpfluft) und Wasser; man bemerkt dabei einen ganz geringen Absatz von Kohle. Den Aldehyd kann man in vorgeschlagenem Aether aufsammeln und daraus durch trockenes Ammoniakgas als Aldehydammoniak ausscheiden. Drei Atome Aether liefern bei dieser Zersetzung 1 At. Aldehyd, 6 At. ölbildendes Gas, 2 At. Sumpfluft und 1 At. Wasser, wie sich aus folgendem Schema ergibt:

1 At. Aldehyd	= C ⁴ H ⁴ O ²
6 At. ölbildendes Gas	= C ⁶ H ⁶
2 At. Sumpfluft	= C ² H ⁴
1 At. Wasser	= H O
3 At. Aether	= C ¹² H ¹⁵ O ³ = 3(C ⁴ H ⁵ O).

Eigenschaften des Aldehyds. Farblose, wasserhelle, sehr leichtflüssige Flüssigkeit von 0.79 spec. Gew. (wie absoluter Alkohol), siedet schon bei 21.8°, spec. Gew. seines Dampfes = 1.532. Zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch aus, ist leicht entzündlich und brennt mit blasser, leuchtender Flamme. Mit Wasser ist der Aldehyd in jedem Verhältniss unter Erwärmung mischbar: wird das Gemisch mit Chlorcalcium versetzt, so scheidet er sich als eine klare, oben aufschwimmende Schicht vom Wasser wieder ab. Gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser: durch Schütteln mit Wasser lässt er sich von dem Aether nicht trennen; seine Lösungen in Wasser, Alkohol und Aether zeigen nicht die geringste Reaction auf Pflanzenfarben. Seine Flüchtigkeit wird durch seine Verbindung mit Wasser und Alkohol sehr vermindert. Er löst Schwefel, Phosphor, Jod, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung auf. Chlor und Brom werden von ihm unter starker Wärmeentwicklung und Erzeugung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen; der Aldehyd wird dadurch, wie es scheint, in Chloral und Bromal verwandelt. In einem mit Luft gefüllten Gefässe aufbewahrt, verwandelt er sich nach und nach in die stärkste Essigsäure, besonders schnell unter Mitwirkung von Platinschwarz; augenblicklich bemerkt man den durchdringenden Geruch der Essigsäure, wenn man einen Tropfen Aldehyd in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäss bringt. Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird unter Entwicklung von salpetriger

Säure und Bildung von Essigsäure zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird er augenblicklich dunkelbraun, sodann schwarz und dick. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Aldehyds zu Kali, Silberoxyd und Ammoniak,

Erwärmt man wässrigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit gelblich trübe, nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune, harzige Materie ab, die sich in Fäden ziehen lässt, und die Liebig *Aldehydharz* nennt. Diese Substanz wird auch durch die Einwirkung von Kali auf Alkohol, besonders schnell bei Gegenwart von Luft, gebildet und ist die Ursache der rothbraunen Farbe der Auflösung des Kalis in Alkohol. Auch entsteht sie, schon nach wenigen Minuten, wenn man Acetal mit einer Auflösung von Kali in Alkohol mischt und der Luft aussetzt: ein für das Acetal sehr charakteristisches Verhalten, wodurch es sich vom Essigäther u. s. f. unterscheidet. Für sich bietet dieses Aldehydharz kein besonderes Interesse dar.

Wird Aldehyd mit Silberoxyd anfangs schwach, nachher bis zum Sieden erhitzt, so wird das Oxyd sogleich theilweise reducirt und das reducirte Metall überzieht die Glasröhre, in welcher der Versuch angestellt wird, mit einem spiegelglänzenden Ueberzug, woraus erhellt, dass dabei keine Gasentwicklung statt findet, die in der That auch nicht bemerkt wird. Wird dann die ein Silbersalz enthaltende Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser versetzt, bis alles Silberoxyd ausgefällt ist, und das so erhaltene Barytsalz hierauf mit dem niedergefallenen Silberoxyd gekocht, so wird das Silberoxyd ohne Gasentwicklung vollständig zu Metall reducirt, und die Flüssigkeit enthält nun essigsauren Baryt und liefert beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd glänzende, blätterige Krystalle von essigsau-

rem Silberoxyd, und ausser Essigsäure wird kein anderes Product gebildet. Es ergibt sich hieraus, dass sich der Aldehyd bei der Behandlung mit Silberoxyd, unter Reduction eines Theils des letzteren, in eine Säure, welche *Liebig Aldehydsäure* nennt, verwandelt, die durch weitere Oxydation zu Essigsäure wird. Der Aldehyd = $C^2H^2O^2$ nimmt dabei 1 At. Sauerstoff aus dem Silberoxyd auf, und das gebildete aldehydsaurer Silberoxyd ist = $C^2H^2O^3 + AgO$. Schlägt man durch Baryt das Silberoxyd AgO nieder, und erhitzt den aldehydsaurer Baryt mit dem niedergefallenen Oxyd, so wird dasselbe reducirt, indem sein O mit einem H der Aldehydsäure Wasser bildet und man erhält $C^2H^3O^3 + BaO$ d. h. essigsaurer Baryt.

Möglich, aber wenig wahrscheinlich ist es übrigens, dass beim Erhitzen des Aldehyds mit Silberoxyd die neue Säure nicht auf die Weise gebildet wird, dass der Sauerstoff des Silberoxyds zu den Bestandtheilen des Aldehyds hinzutritt, wie vorhin angenommen wurde, sondern dass dieser Sauerstoff mit Wasserstoff des Aldehyds Wasser bildet; die Aldehydsäure würde dann nicht = $C^2H^2O^2 + O = C^2H^2O^3$ sondern $C^2H^2O^2 - H = C^2H^3O^2$ seyn; sie würde sich durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff in Essigsäure verwandeln, mithin eine wahre *essige Säure* seyn. — Es ist nach *Liebig* höchst wahrscheinlich, dass die sogenannte *Lampensäure* oder *Aethersäure*, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Alkohols und Aethers unter Vermittlung von Platinschwamm bildet, und welche man für unreine Essigsäure erklärt hatte, nichts anderes als Aldehydsäure ist.

Aldehydammoniak.

Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits erwähnt worden. Man erhält sie direct, wenn man Ammoniakgas in reinen Aldehyd leitet; beide verbinden sich unter Erwärmung zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse. Das Aldehydammoniak bildet spitze Rhomboëder; die Krystalle

sind farblos, sehr durchsichtig, glänzend, von starkem Lichtbrechungsvermögen, lassen sich zu Pulver zerreiben, riechen eigenthümlich ammoniakalisch terpentinartig, sind flüchtig, leicht entzündlich, schmelzen zwischen 70° und 80° und destilliren bei 100° unzersetzt; ihr Dampf röthet Curcuma wie ein Alkali, auch ihre Lösung in Wasser reagirt alkalisch; sie lösen sich in jeder Menge von Wasser, weniger in Alkohol, schwierig in Aether. Besonders schöne und grosse Krystalle von Aldehydammoniak werden erhalten, wenn ihre concentrirte Lösung in Alkohol mit Aether vermischt und ruhig stehen gelassen wird. Durch Säuren werden sie unter Bildung eines Ammoniaksalzes und Freiwerden von Aldehyd zersetzt. An der Luft, besonders im Lichte, werden die Krystalle gelb und nehmen einen Geruch nach verbrannten Thierstoffen an. Wird die gelb gewordene Verbindung im Wasserbade destillirt, so geht blendendweisses Aldehydammoniak über und es bleibt ein brauner, im Wasser löslicher, essigsaurer Ammoniak und ein anderes Ammoniaksalz enthaltender Rückstand.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Aldehydammoniak dem Aldehyd selbst ähnlich; wird es namentlich mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, so entwickelt sich Aldehyd und Ammoniak, ein Theil Silberoxyd wird reducirt und aldehydsaurer Silberoxyd gebildet, das, durch Baryt zersetzt, essigsaurer Baryt gibt, wenn man die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen Silberoxyd erwärmt. — Das Aldehydammoniak besteht aus 1 At. Aldehyd und 1 At. Ammoniak, $C^2H^3O^2 + NH^3$.

Ameisenäther.

Man destillirt nach Gehlen ein Gemisch aus gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und concentrirter Ameisensäure zuerst bis zur Trockenheit, destillirt hierauf vom Destillat die Hälfte ab, und scheidet den Aether durch wässeri-

ges Kali ab. Man rectificirt hierauf den Aether über Chlorcalcium.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, die stark und angenehm nach Pfirsichkernen riecht, und zuerst nach Pfirsichkernen, dann stark nach Ameisen schmeckt. Spec. Gew. = 0.9157 bei + 18°. Siedet unter einem Luftdruck von 27.7 par. Zoll bei + 56°. Brennt mit blauer Flamme. Löst sich bei 18° in 9 Th. Wasser und zersetzt sich dabei allmählig in Ameisensäure und Alkohol, erleidet aber in seinem mit wasserhaltigem Alkohol vermischten Zustand keine Veränderung. Lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen. Besteht wahrscheinlich aus 1 At. wasserfreier Ameisensäure und 1 At. Aether.

Citronensäure, Aepfelsäure, Brenzweinsäure bilden mit Alkohol ebenfalls, unter Mitwirkung einer stärkeren Mineralsäure, Aetherarten, von welchen sich annehmen lässt, dass sie dieselbe Zusammensetzung haben werden, wie Oxaläther, Essigäther u. s. f., d. h. dass sie aus 1 At. wasserfreier Säure und 1 At. Aether bestehen. Der *Citronen-* und *Aepfel-Aether* wurden von Thénard aus Alkohol, Schwefelsäure und Citronensäure oder Aepfelsäure auf ähnliche Weise, wie der Oxaläther dargestellt. Diese Aetherarten sind gelblich, geruchlos, von bitterlichem Geschmack, besonders der Citronenäther; schwerer als Wasser, nicht flüchtig, in bemerkbarer Menge im Wasser, leicht im Alkohol löslich und daraus durch Wasser theilweise fällbar. Sie werden durch Alkalien in Alkohol und Säure, welche sich mit dem Alkali verbindet, zersetzt. — Der *Brenzweinsäureäther* wurde von Gruner aus 4 Th. Alkohol von 0.833, 2 Th. Brenzweinsäure und 1 Th. Salzsäure dargestellt, indem die Hälfte abdestillirt, und aus dem braunen Rückstand der Aether durch Wasser abgeschieden, mit Wasser gewaschen, mit Bleioxyd digerirt und umdestillirt

wurde. — Blassgelbe, ölarartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack. Verbrennt mit blauröthlicher Flamme, mit Hinterlassung eines harzigen Rückstandes. Ist im Wasser etwas löslich, wird davon allmählig zersetzt, es scheidet sich krystallisirte Brenzweinsäure aus. Löst sich in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird durch Kali in brenzweinsaures Kali und Alkohol zersetzt.

Weinäther.

Syn. Weinsäureäther.

Dieser in seinem Verhalten zu Wasser von den übrigen sauerstoffsäuren Aetherarten abweichende Aether wird gleichfalls durch Behandlung von Alkohol, Weinsäure und Schwefelsäure erhalten. Man vermischt 7 Th. Alkohol, 6 Th. Weinsäure und 2 Th. Schwefelsäure und destillirt, bis etwas gewöhnlicher Aether übergegangen ist; die saure, syrupartige, in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, welche den Weinäther gelöst hält, wird mit Wasser verdünnt, genau mit Kali neutralisirt und abgedampft. Kalter Alkohol zieht den Weinäther nebst ätherschwefelsaurem (weinschwefelsaurem) Kali aus, die beim Verdampfen des Alkohols zurückbleiben.

Eigenschaften des Weinäthers. Braune, syrupartige, geruchlose Flüssigkeit, von schwach bitterem, eckelerregendem Geschmack. Nicht sauer. Stösst auf glühenden Kohlen dichte, nach Knoblauch riechende Dämpfe aus und hinterlässt nach dem Verbrennen schwefelsaures Kali. Zersetzt sich, mit Kali destillirt, in Alkohol und weinsaures Kali. Ist nicht bloß im Alkohol, sondern auch im Wasser leichtlöslich.

*Benzoëäther.**Syn. Benzoyläther.*

Benzoësäure und Alkohol erzeugen ohne Zusatz einer stärkeren Mineralsäure keinen Aether. 1.) Man vermischt 4 Th. Alkohol, 2 Th. Benzoësäure und 1 Th. concentrirte Salzsäure, destillirt die Hälfte ab, giesst das Destillat zurück, und destillirt dann noch einmal die Hälfte ab. Aus der in der Retorte bleibenden Flüssigkeit scheidet man den Benzoëäther durch Wasser, wäscht ihn mit Wasser, digerirt mit Bleioxyd, bis alle Säure entfernt und der Siedpunkt fix ist. Man destillirt hierauf den Aether vorsichtig über. — *Dumas und Boullay.* 2.) Man mischt Chlorbenzoyl (vergl. S. 1017.) mit Alkohol. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch von selbst, so dass die Flüssigkeit sogar ins Kochen geräth, wobei salzsaure Dämpfe sich entwickeln. Nach beendigter Reaction wird Wasser zugesetzt, welches Benzoëäther ausscheidet. — Der Alkohol wird in Aether und Wasser zersetzt; der Sauerstoff des Wassers oxydirt das Benzoyl zu wasserfreier Benzoësäure, diese und der Aether verbinden sich in ihrem status nascens zu Benzoëäther, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor des Chlorbenzoyls Salzsäure bildet. Man wäscht den Benzoëäther sorgfältig mit Wasser, befreit ihn durch wiederholte Digestion mit erneuerten Stücken Chlorcalciums vom Wasser und rectificirt ihn dann in einem getrockneten Apparat. — Ueber Chlorcalcium darf man ihn nicht destilliren, weil, wegen des hohen Siedpunkts des Benzoëäthers, Wasser mit übergehen würde. — *Liebig und Wöhler.*

Eigenschaften des Benzoëäthers. Farbloses Oel, von schwachem Geruch und stechendem Geschmack. Spec. Gew. 1.0539 bei + 10.5°, siedet bei 209°, spec. Gew. des Dampfes = 5.406. Brennt mit heller Flamme und Rauch. Löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in

Alkohol, daraus durch Wasser fällbar. Zersetzt sich durch längeres Schütteln mit wässerigem Kali in benzoësaures Kali und Alkohol. Nimmt einen Ueberschuss von Benzoësäure auf, wird dadurch gelblich und unter $+25^{\circ}$ fest. Besteht aus 1 At. wasserfreier Benzoësäure und 1 At. Aether. Seine rationelle Formel ist $C^{14}H^{5}O^3 + C^4H^5O$ und seine empirische $C^9H^5O^2$.

Anhang zu den sauerstoffsauren Aetherarten.

Cyansäureäther.

So nennen Liebig und Wöhler einen Körper, den man erhält, wenn man das flüssige Destillationsproduct der Cyanursäure (wasserhaltige Cyansäure) unmittelbar in wasserfreien Alkohol leitet, der sich dabei bis zum Kochen erhitzt, wenn man ihn nicht künstlich abkühlt. Der Cyansäureäther schlägt sich als ein weisses, krystallinisches Pulver nieder.

Eigenschaften. Weisses, krystallinisches Pulver, oder durchsichtige, glänzende, prismatische Krystalle. Geruchlos und geschmacklos. Schmilzt beim Erhitzen zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Verflüchtigt sich in höherer Temperatur unverändert, und condensirt sich in der Luft zu voluminösen, leichten Flocken. Sein Dampf lässt sich entzünden. Ist in kaltem Wasser unlöslich, nur wenig in kochendem löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten als ein moosartiges Netzwerk. In siedendem Alkohol, so wie in einem Gemisch von Alkohol und Aether ist er ziemlich leicht löslich und kann daraus in grösseren Krystallen erhalten werden. Von heisser Schwefelsäure und Salpetersäure wird er aufgelöst, ohne, wie es scheint, eine Veränderung zu erleiden. Bei der Destillation zerfällt er in überdestillirenden Alkohol und zurückbleibende Cyanursäure in ihrer löslichen, krystallinischen Modification. Erhitztes kaustisches Kali zersetzt ihn in cyansaures Kali

Kali und Alkohol. Er besteht aus 1 At. Cyansäure, 1 At. Alkohol und 1 At. Wasser, und kann auch als eine Verbindung von Cyanursäure und Alkohol, oder von Cyanursäure, Aether und Wasser betrachtet werden. — Dieser Cyanursäureäther wird auch erhalten, wenn man wasserhaltige Cyansäure in Aether leitet.

Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit ölbildendem Gas; wasserstoffsaure Aetherarten.

Salzsäureäther.

Synon. Leichter Salzäther, leichte Salznaphta.

Dieser Aether bildet sich 1) beim gelinden Erwärmen von salzsäurehaltigem Alkohol, 2) beim Destilliren von Alkohol mit gewissen Chlormetallen. Im ersten Fall zersetzt ein Theil Salzsäure vermöge ihrer Neigung, mit ölbildendem Gas sich zu verbinden, den Alkohol in ölbildendes Gas und Wasser, und verbindet sich mit dem ölbildenden Gas zu Salzsäureäther, während das ausgeschiedene Wasser von einem andern Theil Salzsäure aufgenommen wird; im letzteren Fall zerfällt der Alkohol ebenfalls in ölbildendes Gas und Wasser; der Sauerstoff dieses Wassers oxydirt das Metall des Chlormetalls, während der Wasserstoff mit dem Chlor desselben zu Salzsäure sich verbindet, die mit dem ölbildenden Gas Aether erzeugt. Das gebildete Metalloxyd stellt in Verbindung mit dem nicht zersetzten Chlormetall ein basisches salzsaures Metalloxyd dar.

Man destillirt entweder mit salzsaurem Gas gesättigten wasserfreien Alkohol, oder 2 Th. geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz mit 1 Gemisch aus 1 Th. wasserfreiem Alkohol und 1 Th. rauchendem Vitriolöl, oder Alkohol mit gleichen Theilen oder mehr verschiedener Chlormetalle, na-

mentlich Doppeltchlorzinn, Anderthalbchlorantimon (Spießglanzbutter), Chlorarsenik, Chlorzink, Chlorwismuth, Anderthalbchloreisen, oder endlich man destillirt ein Gemisch aus gleichen Maassen wasserfreiem Alkohol und höchst concentrirter (rauchender) Salzsäure.

Die zuletzt angeführte Methode ist die bequemste. Die ausserordentliche Flüchtigkeit des Salzsäureäthers verlangt die Anwendung eines sehr kräftigen Abkühlungsapparats für das Product der Destillation, gibt aber auch zugleich ein leichtes Mittel an die Hand, den Salzsäureäther von dem mit überdestillirenden Alkohol zu befreien. Man bringt die Retorte, welche das Gemisch von Alkohol und Salzsäure enthält, zuerst mit 1 oder besser mit 2 zur Hälfte mit Wasser, welches beständig auf einer Temperatur von 20° bis 25° erhalten wird, gefüllten Flaschen, dann mit einem hohen, nicht weiten, cylindrischen Gefäss, welches mit einer kaltmachenden Mischung von Kochsalz und Schnee umgeben ist, und das an der Einmündung der Zuleitungsröhre nicht ganz dicht mit einem Kork verschlossen ist, in Verbindung. Wenn die Flüssigkeit in der Retorte siedet (was schon bei wenig erhöhter Temperatur der Fall ist), so geht Salzsäureäther mit Alkohol und freier Salzsäure über; die beiden letzteren werden vom Wasser der Flaschen zurückgehalten, während der Aether in das leere, mit der kaltmachenden Mischung umgebene Gefäss übertritt und sich in demselben verdichtet. — Bei dieser Destillation wird kein permanentes Gas entwickelt.

Eigenschaften des Salzsäureäthers. Wasserhelle Flüssigkeit von 0.874 spec. Gewicht (Thénard; und zwar des nach der zuletzt angeführten Methode dargestellten); nach Gehlen ist das spec. Gewicht eines nach andern Methoden dargestellten Aethers 0.805 bis 0.847; Pfaff fand das spec. Gew. des aus Kochsalz, Vitriolöl und Alkohol dargestellten Salzsäureäthers = 0.869 bei 0°. Siedet nach

Thénard unter einem Druck von $0^m.75$ bei $+12^\circ$, nach Gehlen bei $+12^\circ.5$; spec. Gew. seines Dampfes = 2.219. Röthet Lacmus nicht. Schmeckt süßlich gewürzhaft, hintennach etwas knoblauchartig; riecht durchdringend ätherisch. Brennt an der Luft mit grüner Flamme unter Entwicklung von salzsauren Dämpfen. *Zersetzt sich, durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet, in gleiche Maasse salzsaures und ölbildendes Gas*; glüht die Röhre stärker, so zersetzt sich das ölbildende Gas in Kohle, gemeines Kohlenwasserstoffgas (Sumpfluft) oder Wasserstoffgas. Wird durch Chlor unter starker Erhitzung und Salzsäurebildung zersetzt. Durch erhitzte concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wird der Salzsäureäther zersetzt, durch erstere in Salzsäure und Salpeteräther, durch letztere in Salzsäure und ölbildendes Gas, wobei zuletzt auch schweflige Säure gebildet wird. Wässeriges Ammoniak so wie erhitztes wässriges Kali entziehen dem Salzsäureäther Salzsäure; bei der Destillation liefert dann das wässrige Kali einen nach Rum riechenden und schmeckenden Alkohol. Wässeriges salpetersaures Silber wird aber von ihm erst nach längerer Zeit getrübt.

Der Salzsäureäther ist nur wenig im Wasser löslich (in 50 bis 60 Th.), lässt sich aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen. Uebrigens löst er fette Substanzen, flüchtige Oele und ohne Zweifel noch mehrere andere Substanzen, die der gewöhnliche Aether löst.

Dieser Aether kann, wie aus seiner Zersetzung in schwacher Glühhitze sich ergibt, als eine Verbindung von gleichen Maassen ölbildendem und salzsaurem Gas betrachtet werden. Hiermit stimmt auch das spec. Gewicht des Salzätherdampfes gut überein; denn das

spec. Gew. des überzeugenden Gases ist	=	0.985
— — salzsauren Gases	=	1.256
		2.241.
		85..

Das spec. Gew. des Salzätherdampfs ist aber = 2.219, welche Zahl von der Zahl 2.241 wenig verschieden ist. 1 Maass ölbildendes Gas bildet demnach mit 1 Maass salzsaurem Gas, 1 Maass Salzsäureäthergas, wobei sich mithin das Gasvolumen auf die Hälfte zusammenzieht. Da ferner 1 Maass Oelgas aus 1 Maass Kohlenstoffdampf (das spec. Gew. dieses Dampfes zu 0.84279 angenommen) und 2 M. Wasserstoffgas, und 1 M. salzsaures Gas aus $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas gebildet ist, so besteht der Salzäther aus 1 M. Kohlenstoffdampf, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas, mithin in Atomen, aus 1 Atom Kohlenstoff $1\frac{1}{4}$ At. Wasserstoff und $\frac{1}{4}$ At. Chlor, oder aus 4 At. Kohle, 5 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor; seine empirische Formel ist daher C^4H^5Cl , seine rationelle Formel aber $C^4H^+ + HCl$ oder $4 CH + HCl$, d. h. er besteht aus 4 At. ölbildendem und 1 At. salzsaurem Gas. Da 1 At. Aether aus 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser besteht, so würde, wenn man zu 1 At. Salzsäureäther 1 At. Wasser hinzufügte, eine Verbindung von 1 At. Salzsäure und 1 At. Aether entstehen.

Schwerer Salzäther.

Syn. Schwere Salznaphta, schwerer Chloräther, Ether chlorique, huile chloralcoolique.

Scheele hat diesen Körper zuerst dargestellt; man erhält ihn bei der Einwirkung von Chlor auf nicht ganz wasserfreien Alkohol, z. B. auf Alkohol von 0.835 specif. Gew. Entweder leitet man Chlor in Alkohol oder sättigt man Alkohol mit salzsaurem Gas und destillirt dann über Mangansuperoxyd, oder destillirt man ein Gemeng von Kochsalz, Mangansuperoxyd, Alkohol und Schwefelsäure. Liebig sättigt Alkohol in der Kälte mit Chlor, vermischt die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wasser, und destillirt das Gemisch, ohne die niederfallenden Oeltropfen abzuschneiden, über Mangansuperoxyd. Man muss das Gemisch künstlich abkühlen oder von Zeit zu Zeit kaltes Wasser zugießen, weil es sich mit dem Braunstein leicht so stark erhitzt,

dass es sich entzündet und eine Explosion in der Retorte verursachen kann. Zuerst geht Essigäther, dann schwerer Salzäther über und am Ende erscheinen Krystalle von festem Chlorkohlenstoff im Gewölbe der Retorte.

Die Natur des schweren Salzäthers ist noch ganz problematisch; er scheint ein Gemenge verschiedener Substanzen zu seyn, und seine Beschaffenheit nach der verschiedenen langen Einwirkung des Chlors auf Alkohol eine verschiedene zu seyn. — Gewöhnlich stellt man den schweren Salzäther auf die Weise dar, dass man Chlorgas in Alkohol leitet und wenn ungefähr der dritte Theil des Alkohols in eine ölige Flüssigkeit sich verwandelt hat, die Operation unterbricht und Wasser zusetzt, wodurch noch eine weitere Menge Oel (schwerer Salzäther) ausgeschieden wird.

Dieser Aether ist sehr schwer neutral zu erhalten und wenn auch seine saure Reaction durch kaustische Alkalien, die überdiss zersetzend einwirken, zerstört ist, so kommt sie bald wieder zum Vorschein. Der Aether fängt weit unter 100° an zu sieden, sein Siedpunkt steigt dann beständig und wird endlich bei ungefähr 190° constant. Auf diese Weise wird alle Salzsäure verjagt, aber das Oel, welches dann zurückbleibt, beträgt nur ungefähr den 6ten Theil des ursprünglichen Aethers. Dieses Oel enthält nach Dumas Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und eine beträchtliche Menge von Sauerstoff. Eine Lösung von schwerem Salzäther in Alkohol liefert mit kaustischem Kali Chlorätherid (S. weiter unten). Nach Liebig enthält der schwere Salzäther auch eine bedeutende Menge *Aldehyd*.

Schwefeläther liefert bei seiner Zersetzung durch Chlor einen dem schweren Salzäther zwar ähnlichen, jedoch von ihm wesentlich verschiedenen Körper.

Der *Spiritus salis dulcis* ist als eine Auflösung von schwerem Salzäther in Alkohol zu betrachten.

Bromwasserstoffsäure-Aether.

Syn. Bromnaphta.

Ist dem Salzsäureäther analog. Sévillat stellt ihn dar, indem er 40 Th. Alkohol von 0.83 in einer Retorte

mit 1 Th. Phosphor und 6 bis 7 Th. Brom vermischt; das Brom vereinigt sich sogleich mit dem Phosphor, und bei der Destillation geht Alkohol und Bromwasserstoffäther, welcher aus dem Destillat durch Wasser gefällt wird, über. — Ein Theil Alkohol zerfällt in ölbildendes Gas und Wasser; das Brom wird durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers in Säure verwandelt, und die Bromwasserstoffsäure tritt mit dem ölbildenden Gas in Verbindung. — Nach Löwig bildet sich dieser Aether auch (neben mehreren anderen Producten) bei der Einwirkung von Brom auf wasserfreien Alkohol.

Eigenschaften. Klare, farblose Flüssigkeit, von ätherartigem Geruch und süßlichem, hintennach brennendem Geschmack. Spec. Gew. 1.4. Ist sehr flüchtig. Entzündet sich schwierig und brennt mit grüner Flamme unter Entwicklung von bromwasserstoffsäuren Dämpfen. Zersetzt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, in ölbildendes und bromwasserstoffsäures Gas. Löst sich wenig im Wasser, ist aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Jodwasserstoffsäureäther.

Syn. Hydriodnaphta.

Man erhält diesen Aether bei der Destillation von 2 Maassen wasserfreiem Alkohol mit 1 Maass wässriger jodhaltender Jodwasserstoffsäure (S. 132.), oder besser, wenn man letztere Säure in ihrem status nascens auf den Alkohol einwirken lässt, wenn man namentlich 4 Th. Jod mit 10 Th. Alkohol von 0.833 spec. Gew. in einer Retorte vermischt, $2\frac{1}{2}$ Th. Phosphor in kleinen Portionen hinzufügt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und so fast ganz überdestillirt, hierauf $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Alkohol zu dem Rückstand in der Retorte nachgiesst, und von Neuem fast bis zur Trockenheit destillirt. — Bei beiden Methoden wird aus dem Destillat

der Aether durch Wasser geschieden, gewaschen, und über Chlorcalcium destillirt.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von 1.9206 spec. Gew. bei 22.3°. Siedet bei 64.5°; spec. Gew. seines Dampfs = 5.4749, und nach der Rechnung (sofern man den Jodwasserstoffsäureäther, nach Analogie mit dem Salzsäureäther, als eine Verbindung von gleichen Maassen ölbildendem und jodwasserstoffsäurem Gas, die sich auf die Hälfte zusammenziehen, betrachtet) = 5.3527. Reagirt nicht sauer, riecht durchdringend ätherisch. Lässt sich nicht entzünden; zersetzt sich auf glühenden Kohlen unter Verbreitung von Joddämpfen. Durch eine glühende Röhre getrieben zersetzt er sich in sehr braune Jodwasserstoffsäure, kohlenstoffhaltiges brennbares Gas, wenig Kohle und eine in der Vorlage und dem kälteren Theil der Röhre sich absetzende jodhaltende, unter 100° schmelzende, nicht entzündliche, wachsähnliche, in Wasser, Alkalien und Säuren unauf lösliche Materie, die Gaylussac für eine eigenthümliche, weniger flüchtige Aetherart hält. Durch Einwirkung der Luft wird der Jodwasserstoffsäureäther zersetzt, färbt sich durch freier werdendes Jod roth, wird aber in Berührung mit Alkali oder metallischem Quecksilber, die das freie Jod aufnehmen, sogleich wieder farblos. Von Kali, Chlor, Salpetersäure wird er langsam, schnell von Vitriolöl zersetzt. Löst sich sehr wenig in Wasser; leicht in Alkohol.

Blausäureäther.

Syn. Cyanäther.

Man erhält den Blausäureäther nach Pelouze, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Cyankalium und weinschwefelsauren Baryt erhitzt. Das Destillat wird, um etwa beigemengten Alkohol und Blausäure zu entfernen, mit etwas Wasser gewaschen, hierauf mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, wodurch Wasser und ein etwaiger Rück-

stand von Alkohol entfernt wird. Man destillirt hierauf den Aether über Chlorcalcium ab. — Die Weinschwefelsäure des weinschwefelsauren Baryts besteht aus Schwefelsäure und Aether oder aus Schwefelsäure, ölbildendem Gas und Wasser; durch dieses Wasser wird das Kalium des Cyankaliums in Kali, das Cyan in Blausäure verwandelt, welche mit dem ölbildenden Gas zu Aether zusammentritt, während neutraler schwefelsaurer Baryt und neutrales schwefelsaures Kali gebildet wird.

Aus weinschwefelsaurem Baryt = $(2\text{SO}^3 + \text{C}^4\text{H}^4 + \text{HO}) + \text{BaO}$
 und Cyankalium = $(\text{NC}^2) + \text{K}$ entsteht
 $\text{C}^4\text{H}^4 + \text{NC}^2\text{H}$ } + $\text{SO}^3 + \text{BaO}$ } + $\text{SO}^3 + \text{KO}$ }
 Blausäureäther } neutr. schwefels. Baryt } neutr. schwefels. Kali }

Der Blausäureäther besteht daher, wie der Salzsäureäther, aus 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Blausäure, wenn man CH einem Atom ölbildendem Gas gleich setzt. Setzt man dagegen C^4H^4 einem Atom ölbildendem Gas gleich, sofern es das Aequivalent ist von 1 Atom einer oxydirten Salzbasis, die 1 At. Sauerstoff enthält, so besteht der Blausäureäther aus 1 Atom ölbildendem Gas und 1 At. Blausäure. Diese Bemerkung gilt für alle wasserstoffsäure Aetherarten.

Der Blausäureäther ist eine farblose Flüssigkeit von sehr starkem, widrigem Knoblauchgeruch. Spec. Gew. 0.7. Siedet bei 82° . Trübt nicht eine Lösung von salpetersaurem Silber, wird durch kaustische Kalilauge nur sehr schwierig, und blos, wenn die Lauge sehr concentrirt ist, zersetzt. Im Alkohol und Aether ist er nach allen Verhältnissen löslich; auch Wasser löst eine gewisse Menge Blausäureäther auf, die sich durch Chlorcalcium wieder abscheiden lässt.

Dieser Aether ist zwar auch giftig, jedoch in weit geringerem Grade als die Blausäure selbst.

Hier könnte auch eine Verbindung angeführt werden, welche man als einen Schwefelwasserstoffsäureäther betrachten kann, der jedoch nicht, wie der Salzsäureäther, aus 1 At. Schwefelwasserstoff und 4 At. ölbildendem Gas, sondern aus 2 At. Schwefelwasserstoff und 4 At. ölbildendem Gas bestehen würde und mithin einen sauren wasserstoffsäuren Aether darstellt. Da jedoch diese Verbindung auch mit dem Alkohol verglichen werden kann, und in der That Alkohol seyn würde, wenn man anstatt der 2 Atome Schwefel, welche sie enthält, 2 Atome Sauerstoff setzte, so werden wir sie erst später, unter dem Namen *Mercaptan*, betrachten.

Aetherartige Körper, welche in Absicht auf Zusammensetzung von den bisher betrachteten Aetherarten abweichen, und durch Zersetzung des Alkohols gebildet werden.

Die bisher betrachteten Aether, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohol sich erzeugen, waren mit einziger Ausnahme des Cyansäureäthers (S. 1318.) entweder reiner Aether selbst, oder Verbindungen von Säuren mit Aether oder mit ölbildendem Gas (Aetherin).

Es gibt nun auch Körper von einer solchen Zusammensetzung, dass man sie als Verbindungen theils von ölbildendem Gas, theils von dem der Hälfte seines Wasserstoffs beraubten ölbildendem Gas mit dem Radical einer Wasserstoffsäure betrachten kann. Ich führe diese Verbindungen an dieser Stelle auf, weil sie gleichfalls aus der Zersetzung des Alkohols hervorgehen.

a) *Verbindungen von ölbildendem Gas mit dem Radical einer Wasserstoffsäure.*

Chlorkohlenwasserstoff.

Syn. Chloräther, Oel des ölbildenden Gases.

Dieser Körper ist bereits S. 204. erwähnt worden. Er bildet sich nicht blos, wie dort angeführt wurde, beim

Zusammenbringen von Chlorgas und ölbildendem Gas, sondern auch, wie Wöhler gezeigt hat, bei der Einwirkung mehrerer Metallsuperchloride, namentlich des Antimonsuperchlorids, welches dabei in Antimonchlorid verwandelt wird, auf ölbildendes Gas. Man hatte sich seither für berechtigt gehalten, den Chlorkohlenwasserstoff als aus gleichen Maassen ölbildendem Gas und Chlorgas zusammengesetzt zu betrachten. Hierfür sprach auch das spec. Gew. seines Dampfes, welches nach Gaylussac = 3,4484 (nach Regnault = 3,478) ist und zu der Annahme berechtigt, dass der Chlorkohlenwasserstoffdampf aus 1 Maass ölbildendem Gas und 1 Maass Chlorgas bestehe, welche 2 Maasse sich zu 1 Maass verdichten. Die Zusammensetzung des Chlorkohlenwasserstoffs liess sich demnach durch C^2H^2Cl oder durch $C^{16}H^{16}Cl^8$ bezeichnen. Liebig dagegen glaubte, dass sie durch $C^{16}H^{15}Cl^8$ oder also durch $3(C^4H^5Cl) + C^4Cl^5$ ausgedrückt werden müsse, d. h. dass man den Chloräther als eine Verbindung von 3 Atom. leichtem Salzäther mit 1 Atom eines aus 4 At. Kohlenstoff und 5 At. Chlor bestehenden Chlorkohlenstoffs zu betrachten habe, und er wurde in dieser Ansicht durch die von Morin zuerst gemachte, von Dumas und ihm selbst bestätigte Erfahrung bestärkt, dass bei der Bildung des Chloräthers aus ölbildendem Gas und Chlorgas, Salzsäure sich erzeugt. Dumas dagegen, der den Chloräther mit aller Vorsicht reinigte und ihn erst dann zur Analyse verwandte, als sein Siedpunkt beständig auf 85° sich erhielt, fand, dass dieser Aether wirklich aus gleichen Maassen ölbildendem Gas und Chlorgas bestehe, mithin C^2H^2Cl oder $C^2H^2 + Cl$ sey. Die Erzeugung von Salzsäure ist nach Dumas eine zufällige Erscheinung, die davon herzurühren scheint, dass überschüssiges Chlor einen Theil des gebildeten Oels in Salzsäure und Chlorkohlenstoff zersetzt. Wird nemlich der Versuch auf die Weise angestellt, dass das gebildete Oel mit dem Gas-

gemenge in Berührung bleibt, so verschwinden auf 100 Maasse Chlorgas nur ungefähr 80 Maasse ölbildendes Gas, während man dagegen findet, dass wenn man überschüssiges ölbildendes Gas in eine Chlorgas enthaltende Glocke treten lässt, das Gasgemenge hierauf, sobald es sich entfärbt hat, in eine zweite, dann in eine dritte und vierte Glocke mit Chlor bringt, sehr nahe gleiche Maasse Chlor und ölbildendes Gas verschwinden. Auch erzeugt sich beim Zusammenbringen von ganz trockenem Chlorgas und ölbildendem Gas Chloräther, aber keine Salzsäure.

Diese Angabe von Dumas ist zwar von Regnault in so weit bestätigt worden, als nach letzterem die procentische Zusammensetzung des Chlorkohlenwasserstoffs wirklich so ist, wie es Dumas gefunden hat, aber man kann nach Regnault den Chlorkohlenwasserstoff doch nicht als eine einfache Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gas betrachten, sofern er durch eine Lösung von Kali in Alkohol in Chlorkalium und einen ätherartigen chlorhaltigen Körper, auf welchen wir nachher zurückkommen werden, zersetzt wird, mithin anzunehmen ist, dass das Chlor in dem Chlorkohlenstoff in zweierlei wesentlich verschiedenen Zuständen enthalten ist.

Bromkohlenwasserstoff.

Syn. Bromäther.

Eine dem Chlorkohlenwasserstoff ganz analoge Verbindung bildet das Brom mit ölerzeugendem Gas. Man lässt Brom tropfenweise in einen Strom von ölerzeugendem Gas fallen; es entfärbt sich fast augenblicklich und verwandelt sich in Bromkohlenwasserstoff; man bemerkt dabei stets, besonders stark gegen das Ende der Entwicklung des ölerzeugenden Gases, die Bildung von Bromwasserstoffsäure. Die so erhaltene Flüssigkeit wird wiederholt mit alkalischem

Wasser gewaschen, hierauf mehrmals abwechselnd über Vitriolöl und Aetzbaryt destillirt. Bei den ersten Rectificationen schwärzt sich die Säure, bei den letzten bleibt sie beinahe farblos. — Regnault.

Eigenschaften. Sehr dünnflüssige Flüssigkeit von süßem Geschmack und angenehmem, ätherischem, dem des Chlorkohlenwasserstoffs ähnlichem Geruche. Macht auf Papier, nach kurzer Zeit wieder verschwindende, Flecken. Spec. Gew. = 2.164 bei 21°; siedet unter einem Druck von 0.762 Met. bei 129° und gesteht bei — 12° bis — 15° zu einer weissen, krystallinischen, campherähnlichen Masse. — Die Zusammensetzung des Bromkohlenwasserstoffs ist in Atomen ausgedrückt C^2H^2Br und er besteht aus 1 Maass Kohlenstoffdampf, 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Bromdampf, welche sich (gerade wie dieses auch bei dem Chlorkohlenwasserstoff der Fall ist) zu 1 Maass Bromkohlenwasserstoffdampf verdichten, denn nach dieser Voraussetzung würde das spec. Gew. des Bromkohlenwasserstoffdampfes = 6.37376 seyn, während es Regnault durch unmittelbare Abwägung = 6.485 gefunden hat. Chlor zersetzt ihn im Sonnenlicht langsam, die Flüssigkeit färbt sich unter Entwicklung saurer Dämpfe, man erhält aber keinen festen Kohlenwasserstoff. — Im Uebrigen verhält sich der Bromkohlenwasserstoff dem Chlorkohlenwasserstoff ganz analog.

Jodkohlenwasserstoff.

Syn. Jodäther.

Diese von Faraday entdeckte Verbindung bildet sich, wenn man Jod in einem mit ölbildendem Gas gefüllten Gefäss dem Sonnenlicht aussetzt; das Gas wird verschluckt, ohne dass Jodwasserstoffsäure erzeugt wird. Ueber die Natur dieser Verbindung kann man daher nicht im Zweifel seyn. Man entfernt das überschüssige Jod durch wässeriges Kali und das Kali durch Wasser und trocknet. — Reg-

nault stellt diese Verbindung auf folgende Weise dar. Man leitet ölbildendes Gas in einen langhalsigen Glaskolben, auf dessen Boden Jod liegt, das man bis auf 50° — 60° erwärmt. In kurzer Zeit schmilzt das Jod, färbt sich braun und im Halse des Kolbens setzen sich gelbliche, nadelförmige Krystalle an, welche durch fortgesetztes Zuströmen von ölbildendem Gas ganz weiss werden. Sie werden mit Kali- oder Ammoniak-haltigem Wasser behandelt, dann mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt unter der Luftpumpe getrocknet, wobei sie immer gelb werden; man kann sie aber ganz weiss erhalten, wenn man sie fein gerieben mit etwas Quecksilber einem Strom trockener Luft bei einer Temperatur von 45° bis 50° aussetzt. — Sonnenlicht ist demnach für die Erzeugung dieser Verbindung nicht wesentlich.

Eigenschaften. Farblose, feste, krystallinische, zerreibliche Substanz, schwerer als Vitriolöl, von zu Thränen reizendem, gewürzhaftem Geruch und süsslichem Geschmack. Schmilzt bei 73° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten in Nadeln krystallisirt; wird bei etwas höherer Temperatur braun und zersetzt sich endlich vollständig. Verbrennt schwierig in der Weingeistflamme unter Entwicklung von Jod und etwas Jodwasserstoffsäure. Wird durch erhitztes Kupfer in Jodkupfer und ölbildendes Gas zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Jodkohlenwasserstoff nicht auf, zersetzt ihn aber beim Erhitzen in Jod und in Gas, wahrscheinlich ölbildendes Gas. Chlor zersetzt ihn in Chlorjod und Chlorkohlenwasserstoff; Brom in Bromjod und Bromkohlenwasserstoff. Kalium zersetzt ihn schon in der Kälte. Aetzkali zersetzt ihn nur dann, wenn es in Alkohol gelöst ist. Der Jodkohlenwasserstoff ist im Wasser unauflöslich, dagegen in Alkohol und Aether leichtlöslich. — Die Zusammensetzung des Jodkohlenwasserstoffs ist der des Chlorkohlenwasserstoffs ganz analog; er besteht aus gleichen

Maassen Jodgas und ölbildendem Gas, und kann durch $C^2H^2 + J$ bezeichnet werden.

Die so eben erwähnten Verbindungen des ölbildenden Gases mit Chlor, Brom, Jod werden sämmtlich durch die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung in Chlor-, Brom-, Jod-Kalium und einen neuen ätherartigen Körper zersetzt. Setzen wir, um die Sache allgemeiner auszudrücken, R statt Chlor, Brom, Jod, so lassen sich die genannten Verbindungen des ölbildenden Gases durch C^2H^2R oder durch $C^4H^4R^2$ bezeichnen. Eine solche Verbindung nun zerfällt unter Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung in C^4H^4R d. h. in einen ätherartigen Körper und in $RH + KO$, d. h. in wasserstoffsäures Kali. Den für sich nicht darstellbaren Kohlenwasserstoff C^4H^4 kann man daher als das Radical in den aus der Zersetzung der Verbindungen des ölbildenden Gases mit Chlor, Brom, Jod durch eine alkoholische Kalilösung hervorgehenden ätherartigen Körpern betrachten. Da der Aldehyd $C^4H^4O + HO$ ist, mithin C^4H^4 auch als das Radical des Aldehyds betrachtet werden kann, sofern man blos O anstatt R setzen und 1 At. Wasser addiren darf, so nennt Regnault das hypothetische Radical C^4H^4 *Aldehyden*. Weil die Verbindungen $C^4H^4R^2$ durch KO in $C^4H^4R + (RH + KO)$ zersetzt werden, glauben Liebig und Regnault die weit einfachere Ansicht, nach welcher $C^4H^4R^2$ als $C^4H^4 + R$

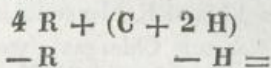
ölbildendes Gas	}	$+ R$	}	zu betrach-
		Chlor		
		Brom		
		Jod		

ten wäre, verwerfen und vielmehr annehmen zu müssen, dass die wirkliche Natur dieser Verbindungen durch $C^4H^4R + RH$ repräsentirt werde.

b) *Verbindungen von, der Hälfte seines Wasserstoffs beraubtem, ölbildendem Gas mit dem Radical einer Wasserstoffsäure; Aetheride von Mitscherlich.*

Die wahre Natur dieser Verbindungen wurde von Dumas entdeckt. Ihre Zusammensetzung ist der der wasserfreien Ameisensäure vollkommen analog. Die wasserfreie

Ameisensäure ist C^2HO^3 ; setzt man nun statt der 3 Sauerstoffatome dieser Säure 3 Atome des Radicals R einer Wasserstoffsäure, so ist die Zusammensetzung der Verbindung ausgedrückt, sie ist nemlich C^2HR^3 . Wird daher eine solche Verbindung durch ein wässeriges Alkali zersetzt, so bildet sich ameisen-saures Alkali und eine Verbindung des Metalls des Alkalis mit dem Radical der Wasserstoffsäure. — Hierbei tritt 1 Atom C^2HR^3 mit 4 Atomen eines Alkalis z. B. Kali = 4 (K + O) in Wechselwirkung: 3 Atome Sauerstoff von 3 Atomen Kali verbinden sich mit C^2H zu 1 Atom wasserfreier Ameisensäure, welche mit dem vierten, unzersetzt gebliebenen Atom Kali ameisen-saures Kali bildet, während die 3 At. Kalium von den 3 zersetzten Kaliatomen mit 3 R zu 3 KR sich verbinden. — Dumas benennt desswegen diese Verbindungen auf die Weise, dass er an den Namen des Radicals der Wasserstoffsäure das Wort *forme* (von *acide formique*, Ameisensäure) hängt, z. B. *Chloroforme*, *Jodoforme*. Man kann diese Verbindungen auch betrachten als entstanden aus 4 Maassen des Wasserstoffsäureradical-Gases und 1 Maass ölbildendem Gas (Aetheringas), wobei sich 1 Maass von jenen 4 Maassen des Gases des Wasserstoffsäure-Radicals nebst 1 Maass Wasserstoffgas als Wasserstoffsäure ausscheiden



$3 R + C + H$ oder, in Atomen, $3 R + 2 C + H$.

Durch diese Beziehung wurde Mitscherlich veranlasst, die Verbindungen dieser Art *Aetheride* zu nennen.

Chlorätherid (Mitscherlich).

Syn. *Chloroforme* (Dumas).

Von Liebig und Soubeiran zuerst dargestellt, von ersterem für Chlorkohlenstoff, von letzterem für eine (übrigens vom Chloräther verschiedene) Verbindung von Chlor

mit ölbildendem Gas erklärt. Man erhält das Chlorätherid auf verschiedene Weise: 1) indem man sehr verdünnten Alkohol oder Brenzessiggeist mit Chlorkalk destillirt, z. B. 3 Pfund Wasser, 1 Pfund Chlorkalk und 2 bis 3 Unzen Alkohol; 2) wenn man das bei der Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Alkohol erhaltene Product (Chloral) mit wässerigem kaustischem Kali, oder mit Kalkhydrat und Wasser destillirt; 3) wenn man eine Lösung von schwerem Salzäther in Alkohol mit kaustischem Kali versetzt, welches Chlorätherid ausfällt.

Das, z. B. durch Destillation von Chlorkalk mit wässerigem Alkohol erhaltene, Chlorätherid wird mit dem 5- bis 6-fachen seines Volumens Vitriolöl geschüttelt, hierauf im Wasserbade in Berührung mit etwas destillirtem Vitriolöl destillirt, dann über Chlorcalcium abgezogen, und von Neuem mit Schwefelsäure behandelt.

Eigenschaften. Das Chlorätherid ist eine farblose ölartige, nicht sauer reagirende Flüssigkeit vom Geschmack und Geruch des Chlorkohlenwasserstoffs, von 1.48 spec. Gew. bei 18°, siedet nach Liebig bei 60°. 8, spec. Gew. seines Dampfes = 4.199 (Dumas). Zersetzt sich, mit wässerigem kaustischem Kali gekocht, in Chlorkalium und ameisensaures Kali. Entsteht aus 1 Maass Kohlenstoffdampf, 1 Maass Wasserstoffgas und 3 Maassen Chlorgas, welche 5 Maasse sich zu 2 Maassen Chlorätheriddampf verdichten. Das so berechnete spec. Gew. des Chlorätheriddampfes wird = 4.1318, während es durch directen Versuch = 4.199 gefunden wurde. Das Chlorätherid ist, in Atomen ausgedrückt, C^2HCl^3 .

Von dem Chlorkohlenwasserstoff unterscheidet sich das Chlorätherid wesentlich noch dadurch, dass letzteres sich nicht entzünden lässt, und dass, wenn man einen damit befeuchteten Glasstab in die Weingeistflamme hält, nur eine trübe, dunkelgelbe, russige Flamme entsteht, während der Chlorkoh-

kohlenwasserstoff unter denselben Umständen leicht sich entzündet und mit einer grossen, leuchtenden Flamme brennt, deren unterer Saum grün gefärbt ist (Liebig). Die Ursache hiervon ist in der bedeutend grösseren Menge Chlor und in der geringeren Menge Wasserstoff zu suchen, welche das Chlorätherid, verglichen mit dem Chlorkohlenwasserstoff enthält.

Bromätherid (Mitscherlich).

Syn. Bromoforme (Dumas).

Das Brom bildet eine dem Chlorätherid ganz analoge Verbindung, die man durch die gleiche Behandlung von Bromkalk mit Alkohol oder Brenzessiggeist erhält. Das Bromätherid ist bedeutend schwerer als das Chlorätherid, sinkt daher bei der Behandlung mit Vitriolöl und Chlorcalcium, die ihm Wasser und Alkohol entziehen, unter.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit, schwerer als Vitriolöl, weniger flüchtig als Chlorätherid, lässt sich desswegen, durch Kochen mit wässerigem Kali, viel leichter als dieses in Bromkalium und ameisensaures Kali zersetzen. Es ist C^2HBr^3 .

Jodätherid.

Syn. Jodoforme.

Diese Verbindung ist zwar schon seit längerer Zeit dargestellt, ihre Zusammensetzung aber erst von Dumas richtig erkannt worden. Sérullas, der Entdecker dieses Körpers, hatte ihn für eine Verbindung von Jod mit ölbildendem Gas, Mitscherlich für Jodkohlenstoff erklärt; unter letzterer Benennung ist desselben auch S. 206. Erwähnung geschehen.

Man erhält Jodätherid, wenn man zu einer concentrirten Auflösung von Jod in Alkohol so lange eine Auflösung von Kali in Alkohol unter beständigem Umrühren hinzufügt, bis

die braune Farbe der Auflösung völlig verschwunden ist; durch Wasser wird Jodätherid gefällt. Ausser Jodätherid bildet sich blos Jodkalium. — Hierbei treten 4 Atome Jod, 1 At. Kali und 1 At. Alkohol in Wechselwirkung und es werden 1 At. Jodkalium, 2 At. Wasser und 1 At. Jodätherid gebildet, wie aus folgendem Schema erhellt:

$$4J + (K + O) + (2C + 3H + O) = (K + J) + 2(H + O) + (2C + H + 3J).$$

Setzt man 1 At. Alkohol = $C^4H^4O^2$, so bilden 8 At. Jod mit 2 At. Kali und 1 At. Alkohol, 2 At. Jodkalium, 4 At. Wasser und 2 At. Jodätherid.

Eigenschaften des Jodätherids. Citronengelbe Blättchen, oder, wenn man die Auflösung desselben in Aether langsam verdampfen lässt, grosse gelbe Krystalle von starkem, widrigem Geruch und süßem Geschmack. Schmilzt bei 115° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Bis auf 120° erhitzt zersetzt es sich in Jod, jodwasserstoffsäures Gas und Kohle. Zersetzt sich, mit Quecksilberchlorid (Sublimat) destillirt, in Jodquecksilber, Chlorjod und eine ätherartige Flüssigkeit ($C^2HJ^2?$), die sich durch Wasser, mit welchem das Destillat behandelt wird und welches das Chlorjod auflöst, isoliren lässt. Das Jodätherid zersetzt sich durch Kochen mit wässerigem Kali in Jodkalium und in Ameisensäures Kali. Löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Das Jodätherid ist C^2HJ^3 .

Zersetzung des Alkohols durch die Radicale einiger Wasserstoffsäuren.

Nachdem wir die Zersetzungen, welche der Alkohol durch Säuren erleidet, die verschiedenen aus diesen Zersetzungen hervorgehenden Aetherarten, so wie einige andere den Aethern verwandte Verbindungen betrachtet haben, gehen wir zu der Betrachtung derjenigen Zersetzungen über, welche der Alkohol durch die Radicale einiger Wasserstoffsäuren erleidet.

Zersetzung des Alkohols durch Chlor.

Von dieser war schon bei dem schweren Salzäther die Rede, der sich bei der Zersetzung von *wasserhaltigem* Alkohol durch Chlor erzeugt. Liebig hat zuerst die Wirkung des *trockenen* Chlors auf *wasserfreien* Alkohol untersucht und sich dazu eines eigenen Apparats bedient, durch welchen er eine leichtere und vollkommene Sättigung des Alkohols mit Chlor bezweckte. Es ist bereits S. 438. von dem hierbei sich erzeugenden Körper, welchen Liebig *Chloral* nennt, die Rede gewesen. Dort wurde angeführt, dass die krystallinische Masse, welche beim Einwirken von Chlor auf wasserfreien Alkohol entsteht, nach den Untersuchungen von Liebig das Hydrat einer aus Chlor, und Sauerstoff und Kohlenstoff, im Verhältniss, in welchem diese beiden letzteren Elemente im Alkohol enthalten sind, bestehenden Verbindung sey. — In Beziehung auf jene Angabe finde ich nöthig, folgende Bemerkung zuzufügen. Wenn das Chloral wirklich den Kohlenstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthält, wie der Alkohol (was nach den Analysen von Dumas in der That der Fall ist), so kann das Wasser, welches das Chloral enthält, nur ganz zufällig seyn, und seine Bildung in keinem Zusammenhang mit dem eigentlichen Zersetzungsprocess stehen, von welchem hier die Rede ist, denn man hat keinen übrigen Sauerstoff, um Wasser zu erzeugen. Die Erzeugung dieses Wassers (wenn man nemlich annimmt, dass *vollkommen* trockenes Chlorgas auf *vollkommen* wasserfreien Alkohol eingewirkt habe) lässt sich jedoch ganz genügend erklären. Es bildet sich nemlich bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol Salzsäureäther, und damit ist Bildung von Wasser gegeben, indem das durch die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff des Alkohols erzeugte salzsaure Gas einen Theil Alkohol in Salzsäureäther und Wasser zersetzt. — Das Resultat der Analysen des Chlorals von Dumas weicht von der Angabe Liebig's wesentlich darin ab, dass das Chloral nach Dumas auch *Wasserstoff* enthält. Im Zusammenhang hier-

mit stehen dann weitere Verschiedenheiten hinsichtlich der Natur der Zersetzungsproducte des Chlorals, wie wir bald sehen werden.

Dumas hat das Chloral auf ähnliche Weise wie Liebig dargestellt; weil er jedoch angibt, den Alkohol in kürzerer Zeit (nach Liebig werden 11 bis 13 Wintertage erfordert, um 8 Unzen Alkohol mit Chlor zu sättigen) in Chloral verwandelt zu haben, so beschreibe ich die Darstellung des Chlorals nach der Methode von Dumas. — Man entwickelt Chlor aus einem grossen Ballon, der die erforderliche Menge von Mangansuperoxyd und Kochsalz enthält, indem man verdünnte Schwefelsäure nach und nach, nach Bedarf zusetzt. Man lässt das Chlorgas zuerst in eine leere Woullische Flasche treten, in welcher es einen Theil seiner Feuchtigkeit absetzt; von dieser aus wird es in eine zweite, Chlorcalcium enthaltende, hierauf in eine dritte, leere Flasche und von dieser auf den Boden eines Ballons geführt, welcher den in Chloral zu verwandelnden Alkohol enthält; die dritte, leere Flasche hat den Zweck, den Alkohol aufzunehmen, der bei nachlassender Chlorentwicklung durch den Druck der äusseren Luft aus dem Ballon zurückgetrieben werden könnte. Der Ballon ist mit einer Röhre versehen, welche die Dämpfe des sich bildenden salzsauren Gases in ein Kamin führt. — Man lässt das Chlorgas rasch sich entwickeln; es verwandelt sich Anfangs ganz in salzsaures Gas. Sobald diese Verwandlung langsamer von statten geht, färbt sich der Alkohol gelb; man erwärmt dann den Ballon, worauf die Farbe verschwindet. Von diesem Zeitpunkt an muss man den Alkohol beständig lau halten und immer mehr und mehr erwärmen, indess fortwährend ein rascher Strom von Chlorgas in denselben geleitet wird, bis die fast siedende Flüssigkeit keine Einwirkung mehr auf das durch sie hindurchgehende Chlor zeigt. Nach Dumas lassen sich 7 Unzen Alkohol in 12 Stunden in Chloral verwandeln.

Bei dieser Operation geht von dem Alkohol nichts weg als salzsaures Gas und etwas leichter Salzäther, den man erhält, wenn man die von dem Ballon austretende Röhre in eine mit einer kaltmachenden Mischung umgebene Flasche und von dieser aus erst eine Röhre in das Kamin führt. Die Flüssigkeit in dem Ballon, welche während der Operation mehr und mehr consistent geworden war, wird zuletzt nach dem Erkalten syrupdick und erstarrt nach einigen Tagen zu einer rein weissen und weichen, krystallinischen Masse, die aus Chloral und Wasser besteht, und von etwas unzersetztem mit Salzsäure gesättigtem Alkohol feucht ist. Man vermischt sie mit dem Doppelten bis Dreifachen ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure, bringt die Mischung in eine Retorte und destillirt bei gelinder Wärme. Bei der ersten Einwirkung der Wärme sammelt sich das Chloral auf der Oberfläche der Säure als ein durchsichtiges, sehr flüssiges Oel und destillirt rasch über. Man unterbricht die Destillation, bevor die Oelschicht ganz verschwunden ist. Das Destillat wird im Sieden erhalten, bis sein Siedpunkt bei 94° bis 95° fix ist. Die Flüssigkeit wird hierauf von Neuem über Vitriolöl destillirt und abermals bis zum Kochen erhitzt. Endlich destillirt man sie über etwas fein zertheilten, frisch gebrannten Kalk in einem mit Kochsalz gesättigten Wasserbad. Wenn man hierbei das zweite und dritte Viertel des Destillats besonders auffängt, so sind diese nach Dumas als *vollkommen* reines Chloral zu betrachten, indem das erste Viertel die Substanzen, welche flüchtiger, das letzte diejenigen, welche weniger flüchtig als Chloral sind, enthält.

Der Zweck dieser Operationen ist folgender. Das Vitriolöl bemächtigt sich des im rohen Chloral enthaltenen Wassers, hält auch den Alkohol zurück oder verwandelt denselben in Aether. Durch das Sieden des mit Vitriolöl behandelten Chlorals entfernt man die Salzsäure, den Aether und etwa noch vorhandenen Alkohol. Durch Destillation über gebrannten Kalk wird alle noch

übrige Salzsäure zurückgehalten, zugleich bleibt, wenn diese Destillation bei gelinder Wärme vorgenommen wird, das dem Chloral etwa noch beigemengte Chloralhydrat zurück, weil letzteres bei einer viel höheren Temperatur siedet, als das wasserfreie Chloral.

Eigenschaften des wasserfreien Chlorals. Farblose, ölartige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, aber ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Spec. Gew. = 1.502 bei $+18^{\circ}$. Siedet bei 94° bis 95° , spec. Gew. seines Dampfes = 5.13. Selbst erhitzte Salpetersäure scheint keine Wirkung auf das Chloral zu äussern, auch verändert es sich nicht, wenn man es in Chlorgas zum Sieden bringt, oder in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlicht aussetzt; es färbt sich blos durch Aufnahme von etwas Chlor gelb. Das Chloral löst auch Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf.

Im Wasser löst es sich unter Wärmeentwicklung auf; lässt man diese Auflösung im luftleeren Raum oder auch an freier Luft verdampfen, so krystallisirt das Chloral in Verbindung mit Wasser, als *Chloralhydrat*, in rhombischen Krystallen, die man nicht zu lange an der Luft liegen lassen darf, weil sie sich nach Art des gemeinen Camphers verflüchtigen.

Treibt man die Dämpfe des Chlorals durch glühenden Kalk, so bildet sich Chlorcalcium und es lässt sich auf diese Weise der Chlorgehalt des Chlorals bestimmen. Durch glühendes Kupferoxyd zersetzt, erhält man Chlorkupfer, Kohlensäure und Wasser, woraus sich die Menge des im Chloral enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs ergibt. Zieht man die so bestimmten Gewichtsmengen von Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff von dem Gewicht des der Zersetzung unterworfenen Chlorals ab, so erhält man die Menge des in dem Chloral enthaltenen Sauerstoffs.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Chlorals ist nach der Analyse von Dumas eine solche, dass man sie durch die Formel $C^4HCl^3O^2$ darstellen kann. — 4 At. Kohlenstoff entsprechen 4 Maassen Kohlenstoffdampf, 1 At. Wasserstoff 2 Maassen Wasserstoffgas, 3 Atome Chlor 6 Maassen Chlorgas, und 2 At. Sauerstoff 2 Maassen Sauerstoffgas; addirt man nun das 4 fache specif. Gewicht des Kohlenstoffdampfs, das 2 fache des Wasserstoffgases, das 6 fache des Chlorgases und das 2 fache des Sauerstoffgases zusammen, so erhält man die Zahl 20.35594, welche, mit 4 dividirt, die Zahl 5.089 gibt, die von der durch den Versuch bestimmten specifischen Schwere des Chloraldampfs = 5.13 nur wenig verschieden ist.

Chloral verwandelt sich in Berührung mit einer Basis, wie Kali, Natron, Baryt u. s. f., selbst Ammoniak, unter dem Einfluss von Wasser in Chlorätherid und Ameisensäure, das Chloral ist nemlich $C^4HCl^3O^2$ oder C^2HCl^3 }
Chlorätherid }

+ C^2O^2 } d. h. es kann als eine Verbindung von 1 At. Kohlenoxyd }
Chlorätherid mit 2 At. Kohlenoxyd betrachtet werden. Es ist aber bekannt, dass 1 At. Ameisensäure bei seiner Zersetzung 2 At. Kohlenoxydgas und 1 At. Wasser liefert. Wenn daher zu 1 At. Chloral 1 At. Wasser zugefügt wird, so erhält man: $C^2HCl^3 + C^2O^2 + HO$ }
 C^2HO^3 }, d. h. 1 Atom

Chlorätherid + 1 At. Ameisensäure. Da aber das Chlorätherid selbst in Berührung mit einem siedenden wässerigen Alkali in Chlormetall und ameisensaures Salz sich zersetzt, (S. 1334.) so erhält man weniger Chlorätherid und mehr ameisensaures Salz, sofern das Chlorätherid in seinem status nascens auch mit einer kalten alkalischen Lauge eher zur Zersetzung geneigt ist.

Das Chloralhydrat besteht nach Dumas aus 1 At. Chloral und 2 At. Wasser, und das spec. Gew. seines Dampfes ist = 2.76, woraus sich schliessen lässt, dass 1 Maass

Chloraldampf mit 1 Maass Wasserdampf 2 Maasse Chloralhydratdampf bildet.

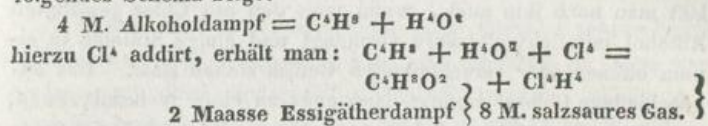
Aus dem Angeführten ergibt sich, dass 4 Maasse Alkoholdampf mit 16 Maassen Chlorgas, 20 Maasse salzsaures Gas und 4 Maasse Chloraldampf erzeugen. Ich habe wohl kaum nöthig zu wiederholen, dass, *nach unsern Voraussetzungen*, Atom nicht gleichbedeutend mit Maass ist, und dass wir daher Atome und Maasse wohl zu unterscheiden haben.

4 M. Alkoholdampf sind nemlich = 4 M. Oelgas + 4 M. Wasserdampf = $C^4H^8 + H^2O^2$ (weil 2 M. Wasserstoffgas mit 1 M. Kohlenstoffdampf 1 M. Oelgas, und 1 M. Wasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas 1 M. Wasserdampf bilden).

4 M. Chloraldampf sind aber
 = 4 M. Kohlenstoffdampf + 2 M. Wasserstoffgas
 + 6 M. Chlorgas + 2 M. Sauerstoffgas } = $C^4H^2Cl^6O^2$,
 denn man musste ja die durch Addition der specif. Gewichte dieser Maasse erhaltene Zahl durch 4 dividiren, um das specif. Gewicht des Chloraldampfs zu erhalten. 4 Maasse Chloraldampf enthalten somit eben so viele Maasse Kohlenstoffdampf und Sauerstoffgas, wie 4 Maasse Alkoholdampf, dagegen 10 M. Wasserstoffgas weniger und ausserdem 6 M. Chlorgas, während der Alkohol gar kein Chlor enthält. Indem sich daher 4 Maasse Alkoholdampf in 4 Maasse Chloraldampf durch die Einwirkung von Chlorgas verwandeln, verlieren sie 10 Maasse Wasserstoffgas, welche 10 Maasse Chlorgas zur Bildung von 20 Maassen salzsaurem Gas erfordern; ausserdem nehmen sie 6 M. Chlorgas auf. Es werden also, um 4 Maasse Alkoholdampf in 4 Maasse Chloraldampf zu verwandeln, im Ganzen 16 Maasse Chlorgas verbraucht, von welchen 10 zur Bildung von 20 Maassen salzsaurem Gas, die übrigen 6 zur Bildung des Chlorals aufgehen und es erhellt zugleich, dass 1 Maass Alkoholdampf 1 Maass Chloraldampf bildet.

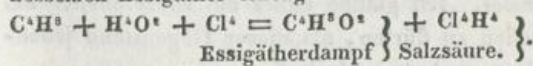
Bei der Erzeugung des Chlorals aus Alkohol werden daher 10 Maasse Wasserstoff des Alkohols durch bloß 6 Maasse Chlor ersetzt, was ein ungewöhnliches Verhalten ist, da sonst, z. B. bei der Zersetzung des Terpenthinöls, des Wachses, durch Chlor,

jedes Maass Wasserstoffgas, welches der organischen Substanz entzogen wird, durch ein gleiches Maass Chlor ersetzt wird. Diese Anomalie hat jedoch Dumas auf eine ganz interessante Weise beseitigt. Da nemlich der Alkohol als eine Verbindung von Oelgas und Wasser betrachtet werden kann, so lässt sich auch annehmen, dass das Chlor auf den Wasserstoff des Oelgases auf eine andere Weise einwirke, als auf den Wasserstoff des Wassers. Wenn man namentlich annimmt, dass das Chlor Anfangs bloß mit dem Wasserstoff des Wassers sich verbinde und dem aus dem Wasser frei werdenden Sauerstoff gestatte, mit dem ölbildenden Gas in Verbindung zu treten, so müssen aus 4 Maassen Alkohol und 4 Maassen Chlorgas 2 Maasse Essigätherdampf und 8 Maasse salzsaures Gas erzeugt werden, wie folgendes Schema zeigt:



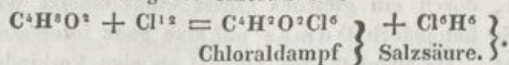
In der That ist nicht bloß aus früheren Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf wasserhaltigen Alkohol bekannt, dass sich auch Essigäther bildet, sondern Dumas fand, dass wenn man in eine Flasche, welche 3 Liter trockenes Chlorgas enthält, 6 Gramme Alkohol giesst (was ungefähr 4 Maassen Alkoholdampf und 4 Maassen Chlorgas entspricht), das Chlor in kurzer Zeit verschwindet und Essigäther gebildet wird, den man durch Destillation über Kreide im Wasserbade erhalten kann. Man hat daher bei der Bildung des Chlorals aus Alkohol zwei Perioden zu unterscheiden.

In der ersten Periode wirken von den 16 Maassen Chlor, welche 4 Maasse Alkoholdampf zersetzen, nur 4 Maasse ein; sie verbinden sich mit den 4 Maassen Wasserstoff des *Wassers* des Alkohols zu 8 Maassen salzsaurem Gas, während die 2 Maasse Sauerstoff des Wassers des Alkohols mit dem ölbildenden Gas desselben Essigäther erzeugen.



In der zweiten Periode wirken die noch übrigen 12 Maasse Chlor ein; 6 derselben scheiden wieder 6 Maasse Wasserstoffgas

aus, um Salzsäure zu bilden, und die 6 übrigen gehen in die Zusammensetzung des Chlorals ein.



Geht man daher von dieser zweiten Periode aus, so wird allerdings, übereinstimmend mit dem gewöhnlichen Verhalten, jedes Maass von entzogenem Wasserstoffgas durch ein gleiches Maass Chlorgas ersetzt.

Das Chloral verwandelt sich unter gewissen Umständen in eine sonderbare, weisse, nicht krystallinische, im Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, deren Zusammensetzung von der des Chlorals verschieden ist. Nach Liebig erfährt das Chloral (frisch bereitetes weniger schnell, als älteres) diese Umwandlung in Berührung mit Wasser; denselben Körper erhält man nach ihm auch, wenn man den mit Chlor gesättigten Alkohol mit Schwefelsäure vermengt und einige Stunden in einem offenen oder verschlossenen Gefäss stehen lässt. Das abgeschiedene Chloral erstarrt dann ganz zu einer weissen, festen, porzellanartigen Masse. — Diese Substanz ist nach Dumas so zusammengesetzt, dass sie sich (wenn man sich genau an das Resultat der Analyse hält) durch 12 At. Kohlenstoff + 4 At. Wasserstoff + 8 At. Chlor + 7 At. Sauerstoff, $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Cl}^8\text{O}^7$ darstellen lässt. Sie würde daher aus 3 At. Chloral gebildet werden, welche 1 At. Chlor verloren und 1 At. Wasser gewonnen haben.

$3(\text{C}^4\text{HCl}^2\text{O}^2) + \text{HO} - \text{Cl} = \text{C}^{12}\text{H}^4\text{Cl}^8\text{O}^7$. — Wollte man in dieser Substanz 8 At. Sauerstoff, statt 7, annehmen, so würde man für sie die einfachere Formel $\text{C}^3\text{HCl}^2\text{O}^2$ erhalten. — Auch bei der Zersetzung dieses Körpers durch kaustisches Kali bildet sich Ameisensäure.

Zersetzung des Alkohols durch Brom.

Bei dieser Zersetzung bilden sich ganz ähnliche Producte wie bei der Zersetzung des Alkohols durch Chlor, namentlich *Bromal*. Ich glaube daher die Einzelheiten um so mehr übergehen zu dürfen, als dieser Gegenstand jedenfalls weiterer Untersuchungen bedarf.

Zersetzung des Alkohols durch Jod.

Es wurde schon angeführt, dass der Alkohol Jod auflöst; bald tritt jedoch eine Zersetzung ein, indem Jodwasserstoffsäure und dann Jodwasserstoffsäureäther sich erzeugt. Dass bei der Einwirkung von Kali auf Jod und Alkohol, Jodätherid gebildet werde, ist schon angeführt worden. Wie sich Jod gegen wasserfreien Alkohol verhalte, ist noch nicht hinreichend untersucht.

*Zersetzung des Alkohols durch Schwefelkohlenstoff, unter Mitwirkung von einem fixen Alkali.**Xanthogensäure. *)*

Wenn man in wasserfreiem oder beinahe wasserfreiem Alkohol so viel Kalihydrat löst, als derselbe zu lösen vermag, und dann Schwefelkohlenstoff zusetzt, oder, was zweckmässiger ist, wenn man festes Kalihydrat allmählig zu einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff setzt, so zeigt die Flüssigkeit (wenn man im ersteren Fall genug Schwefelkohlenstoff, im letzteren nicht zu viel Kalihydrat zugesetzt hat) keine alkalische Reaction, indem aus den Bestandtheilen des Alkohols und des Schwefelkohlenstoffs eine von Zeise entdeckte Säure (Xanthogensäure) gebildet wird, welche das Alkali sättigt. Man setzt hierauf die Flüssigkeit einer Kälte von 0° aus, wobei xanthogensaures Kali in weissen perglänzenden Nadeln krystallisirt, die man zwischen Fliesspapier auspresst. Wird die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, welches den überschüssigen Schwefelkohlenstoff abscheidet, das Klare abgegossen und zuerst an der Luft, zuletzt im luftleeren Raum abgedampft, so erhält man noch mehr xanthogensaures Kali.

*) Von ξανθός gelb, weil sie mehrere Metallsalze mit gelber Farbe fällt.

Aus diesem Salz stellt man die Xanthogensäure auf folgende Weise dar. Man bringt das Salz in einen hohen und schmalen Glascylinder, übergiesst es darin mit Schwefelsäure oder Salzsäure, die man mit dem 4 bis 5 fachen ihres Volumens Wasser verdünnt hatte. Nach ein Paar Minuten hat sich eine milchige Flüssigkeit gebildet, zu welcher man das 3 bis 4 fache Volumen Wasser nach und nach und ohne Umschütteln zusetzt, damit die abgeschiedene (im Wasser unlösliche) Säure zu Boden sinken und sich zu einer Masse sammeln kann. Jetzt setzt man sogleich noch eine viel grössere Wassermenge zu, um die überschüssige Schwefelsäure oder Salzsäure zu verdünnen, und zieht die wässerige Flüssigkeit mit einem Heber ab. Man wäscht nun die Säure so lange mit Wasser, bis die Flüssigkeit Baryt- oder Silber-Salze nicht mehr trübt. Das Wasser, welches mittelst des Hebers nicht ganz entfernt werden kann, und welches mit der Zeit zersetzend auf die Säure wirken würde, entfernt man mittelst eines Scheidetrichters.

Eigenschaften der Xanthogensäure. Oelige, durchsichtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von starkem, eigenthümlichem, dem der schwefligen Säure ähnlichen Geruch, und zuerst stark zusammenziehendem und etwas saurem, dann etwas bitterem und brennendem Geschmack. Leicht verdampfbar. Röthet Lacmus, die Röthung geht aber bald in Gelb und Gelbweiss über. Entzündet sich leicht und verbrennt mit lebhafter blauer Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure. Zersetzt sich bei längerer Berührung mit Wasser, nicht aber, wenn die Temperatur des Wassers 0° oder nicht weit von 0° entfernt ist. Beim Erwärmen bis zu 40° zersetzt sie sich in brennbares Gas und Schwefelkohlenstoffdampf. Im Wasser ist sie unauf löslich, doch nimmt das Wasser ihren Geruch an.

Die Xanthogensäure treibt aus den kohlen sauren Alkalien die Kohlensäure aus. Alle xanthogensaure Alkalien

sind im Wasser löslich, die Verbindungen der meisten schweren Metalloxyde mit Xanthogensäure sind im Wasser unlöslich, und werden daher durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten. Das Kupferoxydsalz ist schön gelb, die Quecksilberoxydul-, Silberoxyd-, Antimonoxyd-, Wismuthoxyd- und Zinnoxid-Salze sind ebenfalls gelb, die Salze des Silberoxyds und Quecksilberoxyduls schwärzen sich aber in wenigen Augenblicken. In der Hitze zersetzen sich die xanthogensauren Salze: es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, kohlen saures Gas und *Xanthogenöl*, und ein Gemeng von Schwefelmetall und Kohle bleibt zurück. Das *Xanthogenöl* ist gelblich, von äusserst starkem und an allen Körpern, mit denen es in Berührung kommt, haftenden Geruch, und süsslichem, stechendem Geschmack. Es löst sich sehr wenig im Wasser, aber leicht in, selbst sehr wässerigem, Alkohol. Reagirt weder sauer noch alkalisch. Entzündet sich leicht und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Das *Xanthogenöl* ist ein Gemenge von dem später anzuführenden Mercaptan und einem Körper, der mit dem ebenfalls später anzuführenden Thialäther die grösste Aehnlichkeit hat.

Weil Zeise Anfangs die Xanthogensäure für eine Wasserstoffsäure hielt, so nannte er den hypothetischen Salzbilder in derselben *Xanthogen*, und die Säure selbst *Hydroxanthensäure*. Als er später fand, dass sie Sauerstoff enthalte, nannte er sie Xanthogensäure. Sie besteht nach seiner Analyse aus 2 At. Schwefelkohlenstoff und 1 Atom Aether; 1 Atom xanthogensaures Kali z. B. ist $\text{K} + 2 \text{CS}^2 + \text{C}^4\text{H}^5\text{O}$. Ein Atom Alkohol = $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, aus welchem 1 Atom Wasser ausgeschieden wird, tritt daher mit 2 At. Schwefelkohlenstoff zu 1 At. Xanthogensäure zusammen. Die aus ihrer Verbindung mit Basen ausgeschiedene Xanthogensäure enthält Wasser, welches gleichsam die Stelle des Metalloxyds vertritt. Wird diese Säure einer höheren Temperatur aus-

gesetzt, so verwandelt sie sich völlig in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

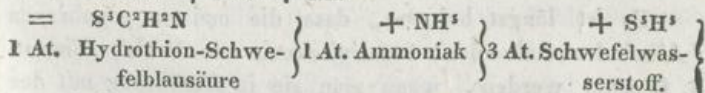
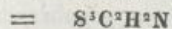
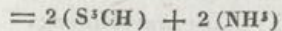
Bei dieser Gelegenheit will ich noch einer andern Zersetzung erwähnen, welche eintritt, wenn Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Alkohol vermischt werden, ungeachtet der Alkohol selbst hierbei nicht zersetzt zu werden scheint, sondern blos, als Flüssigkeit, die gegenseitige Reaction des Schwefelkohlenstoffs und des Ammoniaks möglich macht, wie denn auch dieselbe Zersetzung eintritt, wenn man Schwefelkohlenstoff längere Zeit mit wässrigem Ammoniak zusammenstellt. Bei dieser Zersetzung bilden sich zwei Säuren: 1) Kohlenschwefelwasserstoffsäure, die aus 1 At. Schwefelkohlenstoff und 1 At. Schwefelwasserstoff zu bestehen scheint, 2) Hydrothion-Schwefelblausäure, die aus 1 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. Schwefelblausäure zu bestehen scheint. Diese beiden Säuren bilden mit einem Theil des Ammoniaks, welches nicht zersetzt wird, Salze. Man kann sich von dieser Zersetzung auf folgende Weise Rechenschaft geben. Der Schwefelkohlenstoff ist S^2C , die Kohlenschwefelwasserstoffsäure $S^2C + SH = S^1CH$, die Hydrothionschwefelblausäure $SH + S^2C^2HN = S^3C^2H^2N$, das Ammoniak NH^3 . 3 At. Schwefelkohlenstoff zersetzen sich mit 1 At. Ammoniak zu 1 At. Kohlenschwefelwasserstoffsäure und 1 At. Hydrothionschwefelblausäure, denn es ist $S^6C^3 + NH^3 = S^3CH + S^3C^2H^2N$.

Wenn dann ferner 1 At. einer jeden dieser Säuren mit 1 At. Ammoniak sich verbindet, so folgt, dass 3 At. Schwefelkohlenstoff und 3 At. Ammoniak, 1 At. kohlenschwefelwasserstoffsäures und 1 At. hydrothionschwefelblausäures Ammoniak erzeugen. — Diese beiden Salze werden erhalten, wenn man nach Zeise 100 Th. mit Ammoniakgas völlig gesättigten wasserfreien Alkohol mit 16 Th. Schwefelkohlenstoff, der in 40 Th. wasserfreiem Alkohol gelöst ist, in einem luftdicht zu verschliessenden Gefäss durch Schütteln vermischt und die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlässt. Anfangs krystallisirt kohlenschwefelwasserstoffsäures, später, besonders wenn die Flüssigkeit allmählig bis auf 0° abgekühlt wird, hydrothion-schwefelblausäures Ammoniak heraus. Daher muss man, wenn man

das erstere Salz rein erhalten will, die Flüssigkeit bald von den gebildeten Krystallen abgiessen.

Das kohlen Schwefelwasserstoffsäure Ammoniak ist krystallisirt, gelblich, verdampft an der Luft in einigen Tagen gänzlich, lässt sich, wenn es frei von Feuchtigkeit ist, grösstentheils unverändert sublimiren. Das mit Alkohol befeuchtete Salz wird an der Luft augenblicklich dunkler gelb, und nach wenigen Sekunden roth, daher man auch die Säure desselben *Rothsäure* genannt hat. Man wäscht daher das Salz, damit es sich nicht zersetze, einigemal schnell mit kaltem Alkohol, dann mit Aether ab, presst es zwischen Fliesspapier aus und bewahrt es in einem gut schliessenden Gefäss auf. Es wird an der Luft feucht, löst sich sehr leicht im Wasser und färbt dieses roth, bei grösserer Wassermenge gelb. Löst sich wenig im Alkohol, nicht im Aether. Zersetzt sich in verschlossenen Gefässen in Berührung mit Alkohol in Schwefelwasserstoff und hydrothionschwefelblausaures Ammoniak.

2 At. kohlen Schwefelwasserstoffsäures Ammoniak



Die in dem kohlen Schwefelwasserstoffsäuren Ammoniak enthaltene Säure selbst isolirt man auf folgende Weise. Man bringt das zusammengepresste Salz in, nur wenig verdünnte, Salzsäure, setzt dann schnell mehr Wasser zu und giesst die Flüssigkeit, welche sich über der sich ausscheidenden öligen Säure befindet, ab. Eine zu grosse Menge von Salzsäure und eine zu concentrirte Salzsäure ist zu vermeiden, weil sich im ersten Fall die ölige Materie wieder löst, im zweiten Zersetzung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff erfolgt.

Eigenschaften. Rothbraunes, durchsichtiges Oel, das nach Schwefelwasserstoff riecht. Schwerer als Wasser. Löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Gibt mit Bleisalzen rothe, mit Quecksilberoxydsalzen gelbliche, nach einigen Stunden sich schwärzende Niederschläge. Ihre Salze lassen sich theils durch Einwirkung der Säure auf kohlen saure Basen, theils

durch doppelte Affinität darstellen. Alle zersetzen sich in höherer Temperatur, einige schon bei der gewöhnlichen, in Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall und Wasser.

Auf eine ganz ähnliche Weise wird aus dem hydrothion-schwefelblausauren Ammoniak die Hydrothionschwefelblausäure isolirt, die sich ebenfalls in Form eines schweren Oels zu Boden setzt. Dieses Oel hält sich zwar unter der stark sauren Flüssigkeit einige Minuten, zersetzt sich jedoch schon während des Versuchs, dasselbe von dieser Flüssigkeit zu scheiden. Die Salze, welche diese Säure mit Alkalien bildet, sind sämmtlich im Wasser löslich und zersetzen sich durch Oxydation des Wasserstoffs der Hydrothionsäure an der Luft, in niederfallenden Schwefel und in schwefelblausaures Alkali. Mit Silber- und Kupfersalzen geben sie einen gelben, mit Blei- und Quecksilberoxyd-Salzen einen weissen Niederschlag, der bald gelb und zuletzt schwarz wird.

Zersetzung des Alkohols bei seinem langsamen Verbrennen durch den Sauerstoff der Luft; Essigsäurebildung.

Es ist längst bekannt, dass die meisten gegohrenen (Alkohol enthaltenden) Flüssigkeiten, wie Wein, Bier u. s. f. sauer werden, wenn man sie in Berührung mit der Luft bei einer nicht zu niederen Temperatur stehen lässt; dass Sauerstoffgas aus der Luft absorbirt wird, der Alkohol der gegohrenen Flüssigkeit allmählig verschwindet, und anstatt seiner Essigsäure erzeugt wird. Ebenso ist es längst bekannt, dass *reiner* Alkohol *für sich* an der Luft nie sauer wird, und dass sogar gewisse gute alte Weine, *ohne Zusatz*, an der Luft gar nicht sauer werden, sondern blos einen bitterlichen Geschmack annehmen, dass dagegen bei Zusatz verschiedener stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fermente), wie Kleber u. s. f., diese Umwandlung des Alkohols in Essigsäure erfolgt, wobei man zugleich die Entwicklung von kohlensaurem Gas beobachtete. Man glaubte daher eine Analogie zwischen der geistigen Gährung und dem

Pro-

Process, durch welchen sich der Alkohol in Essigsäure verwandelt, zu erblicken, und bezeichnete diesen letzteren durch das Wort *Essiggährung*. Da ferner Saussure gefunden zu haben glaubte, dass das bei dieser Essiggährung verschluckte Sauerstoffgas durch ein gleich grosses Volumen kohlensaures Gas ersetzt werde, so folgerte man hieraus, dass der Alkohol sich einfach dadurch in Essigsäure verwandle, dass er einen Theil seines Kohlenstoffs verliere, weil nemlich 1 Vol. kohlensaures Gas zu seiner Bildung 1 Vol. Sauerstoffgas erfordert, mithin die ganze Menge des verschluckten Sauerstoffgases zur Erzeugung von kohlensaurem Gas verwendet werden muss, folglich kein Sauerstoffgas für die Oxydation eines Theils des Wasserstoffs des Alkohols übrig bleiben würde.

Dass aber diese Theorie der Essigsäurebildung aus Alkohol unrichtig seyn müsse, ergibt sich schon aus der Zusammensetzung des Alkohols und der Essigsäure. Da nemlich der Alkohol als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Wasser, die Essigsäure als eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasser betrachtet werden kann, so ist es klar, dass der Alkohol durch blosse Entziehung von Kohlenstoff nie in Essigsäure verwandelt werden kann.

Die merkwürdige Entdeckung Edmund Davy's, dass der Alkohol unter Einwirkung von fein zertheiltem metallischem Platin, welches dabei glühend wird, in Berührung mit der Luft in Essigsäure verwandelt wird, verbunden mit der noch wichtigeren Beobachtung Döbereiner's, dass auch, *ohne dass das Platin glühend wird* (was man dadurch bewirkt, dass man dasselbe mit Wasser befeuchtet, oder sogleich mit Alkohol bedeckt), Essigsäure gebildet wird, dass sich dann aber *gar keine Kohlensäure* erzeugt, hat zuerst zu einer richtigen Theorie der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure geführt. Von dieser Einwirkung des Platins auf Alkohol war schon S. 1305. die Rede; es wurde dort angeführt, dass unter Absorption von Sauerstoffgas neben Essigsäure anfangs zugleich Aether gebildet wird, der

mit der Essigsäure zu Acetal in Verbindung tritt, dass aber das Acetal allmählig, unter weiterer Absorption von Sauerstoffgas, in Essigsäure und Wasser sich zersetzt. — Später hat Liebig gezeigt, dass bei diesem Process ausser Essigsäure und Acetal, auch Essigäther und Aldehyd, aber weder Kohlensäure noch Ameisensäure gebildet wird. Die Bildung von Aldehyd scheint der Essigsäurebildung voranzugehen, und in manchen Fällen scheint sogar bloss Aldehyd und keine Essigsäure gebildet zu werden, und dieses hält Liebig für die Ursache, warum bisweilen bei der Darstellung des Essigs im Grossen der Alkohol auf eine unbegreifliche Weise verschwindet, ohne auch nur entfernt die Menge von Essigsäure zu geben, welche man hätte erwarten dürfen.

Dieser Versuch lässt sich auf folgende Weise anstellen. Man stellt einen Trichter, durch dessen Hals ein Docht gesteckt ist, in ein Gefäss mit Spiritus; auf den Docht legt man das Platinpräparat, so dass also dieses beständig durch Spiritus befeuchtet ist, und deckt nun darüber eine Glocke, welche jedoch den freien Luftzutritt gestattet. Die sich bildende Essigsäure fliesst an den Wänden der Glocke herab, und kann in einem untergestellten Gefäss aufgesammelt werden. Stellt man den Versuch in einem verschlossenen Gefäss an, so nimmt der Process bald ein Ende, sobald nemlich der grösste Theil des Sauerstoffs der Luft verzehrt ist, aber man findet dann, dass keine Kohlensäure gebildet wird.

Die Vermuthung lag jetzt sehr nahe, dass auch bei der sogenannten Essiggährung keine Kohlensäurebildung statt finde, oder vielmehr, dass die bei dieser Gährung beobachtete Entwicklung von Kohlensäure eine ausserwesentliche Erscheinung seyn werde, welche theils darin begründet seyn möchte, dass die gährende Flüssigkeit noch einen Antheil von Zucker enthält, der sich in Alkohol und Kohlensäure zersetzt, theils darin, dass ein Theil der gebildeten Essigsäure selbst zersetzt wird. In der That zeigt sich auch, dass, bei einem möglichst günstigen Resultat dieser Umwandlung

derum aus 2 At. Alkohol, 1 At. wasserfreie Essigsäure und 3 At. Wasser. — Diese Vorstellungsart, welche als eine Bestätigung der Richtigkeit der Ansicht, dass der Alkohol wirklich als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser zu betrachten sey, gelten könnte, verliert nur insofern Einiges von ihrem Interesse, als sie voraussetzt, dass man sich das Wasser des Alkohols in zwei Hälften getheilt vorstellen muss, deren eine die wasserfreie Essigsäure bilden hilft, die andere als Krystallwasser in dieser Säure auftritt. Eine solche Theilung des Wassers ist jedoch insofern schon im Alkohol selbst angedeutet, als man sich vorstellen kann, 2 At. Alkohol bestehen zunächst aus 1 At. Aether und 1 At. Wasser, und 1 At. Aether aus 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser.

Bei der gewöhnlichen Art der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure vertritt irgend ein Gährungsstoff die Stelle des Platins, denn reiner Alkohol erleidet, wie schon erwähnt, in Berührung mit der Luft die langsame Verbrennung nicht. Eine Unzahl stickstoffhaltiger organischer Substanzen kann als Gährungsstoff gebraucht werden: Hefe, Kleber, Sauerteig, Traubenblätter, Weinranken, Weintrester, Runkelrübensaft, Erdäpfelsaft, Rohzucker, schwaches Bier u. s. f.; Bier und junge Weine enthalten schon selbst eine hinreichende Menge stickstoffhaltiger Materie. Ja die Essigsäure selbst wirkt als Gährungsstoff, wenigstens ist so viel gewiss, dass sie den einmal eingeleiteten Essigsäurebildungsprocess in hohem Grade befördert, und dass wässriger Alkohol mit schon gebildetem Essig vermischt, selbst in Essigsäure verwandelt wird, wobei man freilich sagen kann, dass die in dem Essig vorhandene stickstoffhaltige Materie diese Umwandlung bedinge.

Die weiteren Bedingungen, ausser der Gegenwart eines Gährungsstoffs, unter denen die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure nach der gewöhnlichen Weise erfolgt, sind folgende: 1) Zutritt von Luft. Die Essigsäurebildung geht um so rascher vor sich, je mehr die Berührungspunkte zwischen Alkohol und Luft vervielfältigt werden. 2) Eine ge-

wisse Verdünnung des Alkohols mit Wasser, z. B. 1 Th. Alkohol auf 8—9 Th. Wasser. 3) Eine Temperatur von 30° — 40° .

Der Bedingung n^o. 1. wird durch die in neueren Zeiten gebräuchliche Vorrichtung am vollkommensten Genüge geleistet. Die langsame Verbrennung des Alkohols, wobei sich dieser in Essigsäure verwandelt, wird nemlich in einem Apparat vorgenommen, den man einem Windofen vergleichen kann, in welchem der Luftwechsel durch die durch die langsame Verbrennung des Alkohols erzeugte Wärme hervorgebracht wird. Die Einrichtung dieses Apparats, die ich wegen ihres allgemeinen Interesses ausführlicher beschreibe, ist folgende. Ein etwa



6 Fuss hohes Weinfass wird, ungefähr 2 Zoll über dem äusseren Boden, mit einem zweiten, durchlöcherten Boden versehen. Das Fass wird zu $\frac{1}{2}$ seines Inhalts mit wohl ausgewaschenen und dann mit concentrirtem Essig durchtränkten Hobelspänen (von Buchenholz), vom durchlöcherten Boden an aufgefüllt. Oben in das

Fass wird ein cylindrischer Behälter *mopp* eingepasst, dessen Boden mit einer Menge feiner Löcher durchbohrt ist, in welche kurze Bindfäden *c, c*, gesteckt sind, welche, damit sie nicht durch die Löcher durchfallen, oberhalb derselben mit einem Knoten versehen sind. Unten, etwa 1 Fuss vom Boden, sind 12 bis 16 grössere Löcher *b, b*, von ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser angebracht, in welche kurze, in einem Winkel aufwärts gebogene Glasröhren gesteckt werden. Durch diese Löcher strömt die Luft ein; die Röhren verhindern das Austropfen von Flüssigkeit. In dem Boden des cylindrischen Behälters sind ausser den vielen feinen, für die Aufnahme der Bindfäden bestimmten Oeffnungen, 8—12 grössere Löcher angebracht, in welche Glasröhren *d, d* eingepasst sind, die über die Flüssigkeit, mit welcher dieser Behälter angefüllt wird, hinaus in die Luft münden. Diese Röhren stellen das Kamin des Apparats dar: durch sie strömt die erwärmte und ihres Sauerstoffs beraubte Luft aus, so dass ein Licht, welches man an sie hält,

verlöscht. Ein Theil der vordern Wand des Fasses ist in der Figur weggenommen, um die Löcher des Behälters mit den Bindfäden, die Zugröhren für die Luft und die Hobelspäne sichtbar zu machen. Ganz unten am Boden des Fasses ist eine S förmig auf und abwärts gekrümmte Röhre angebracht, die in ein kleines Fässchen führt, welches die abfließende Flüssigkeit aufnimmt. Der Apparat wird nun auf folgende Weise in Thätigkeit gesetzt. Man bringt zuerst die mit Essig getränkten Hobelspäne in das Fass, oder man tränkt sie in dem Fass selbst mit Essig, indem man dasselbe mit starkem Essig anfüllt, und diesen einige Tage über den Hobelspänen stehen lässt, hierauf den Essig ablässt. Man füllt dann den Behälter *mnoqp* mit der in Essig zu verwandelnden Flüssigkeit an, die auf 1 Th. Alkohol 8—9 Theile Wasser enthalten muss (also z. B. 1 Th. Branntwein mit 5 bis 6 Th. Wasser vermischt), so dass die Röhren *d, d*, über die Flüssigkeit herausragen: man lässt den Behälter entweder offen stehen, oder deckt denselben lose mit einem Deckel zu. Der verdünnte Alkohol tropft von den Bindfäden auf die sauren Hobelspäne ab und kommt auf diese Weise mit der Luft in sehr vielfache Berührung; es entwickelt sich, indem er langsam, unter Absorption von Sauerstoffgas, zu Essigsäure verbrennt, Wärme: die ihres Sauerstoffs beraubte, durch die Wärme ausgedehnte und specifisch leichter gewordene Luft des Fasses entweicht durch die Röhren *d, d*, indess beständig frische Luft durch die Löcher *b, b* einströmt. Die abfließende Flüssigkeit, welche sich in dem kleinen Fässchen sammelt, ist zur Hälfte in Essig verwandelt; man braucht sie bloß noch einmal in den Behälter desselben oder eines andern ähnlichen Fasses aufzuschütten und von Neuem über angesäuerte Hobelspäne abfließen zu lassen, um sie ganz in Essig zu verwandeln, der in wenigen Stunden fertig ist. — Zusatz eines Gährungsstoffs ist nicht gerade wesentlich nothwendig, auch wenn man mit Wasser verdünnten Branntwein zur Essigbildung verwendet, denn die mit Essig durchtränkten Hobelspäne wirken als Ferment; doch scheint es vorthellhaft zu seyn, etwas Gährungsstoff, z. B. Hefe, Runkelrübensaft u. s. f. dem wässerigen Alkohol zuzusetzen. Durch die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit einem Theil des Wasserstoffs des Alkohols wird so viel Wärme erzeugt, dass die

Temperatur in dem Fass über 30° steigt, wenn die Temperatur des Zimmers nur 15° beträgt, und das Wichtigste bei diesem Verfahren ist die gehörige Regulirung der Hitze, die nie viel unter oder über 36° bis 40° betragen darf, wenn die Säurebildung gehörig von statten gehen soll; daher ist mitten im Fasse ein Thermometer *T* angebracht, welches die Temperatur im Innern des Fasses anzeigt, nach welcher der Luftstrom regulirt werden muss, um sie entweder zu erhöhen oder zu erniedrigen.

Im Wesentlichen kommt übrigens dieses Verfahren, den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, mit demjenigen überein, welches Boerhaave schon vor mehr als 100 Jahren beschrieben hat und welches in Ländern, die die grössten Essigfabriken haben, sehr allgemein ausgeübt wird. Man bringt, sagt Boerhaave, in einem grossen, aufrecht stehenden Fass von Eichenholz, einen Fuss von dem unteren Boden entfernt, ein hölzernes Gitter an, auf welches man eine Schicht grüner Weinranken legt, worauf dann das oben offene Fass bis auf den Abstand eines Fusses von seinem obern Rand mit Weintrestern aufgefüllt wird. Ein zweites, diesem ähnliches Fass wird ganz auf dieselbe Weise vorgerichtet. Das eine Fass wird jetzt mit der in Essig zu verwandelnden Flüssigkeit ganz, das andere nur bis zum dritten Theil oder zur Hälfte damit angefüllt. Alle 24 Stunden wird von dem vollen Fasse so viel abgezapft und in das andere gegossen, bis dieses ganz gefüllt ist, und auf diese Weise abwechselnd das einmal dieses, das anderemal das andere angefüllt. In dem halbgefüllten Gefäss, in welchem die benässten Trebern der Berührung der Luft ausgesetzt sind, erhitzt sich am 2ten oder 3ten Tag die Flüssigkeit merkbar, und bald würde die Hitze zu gross werden, wenn sie nicht dadurch, dass das Fass vollgefüllt wird, unterdrückt würde. Nun erhitzt sich dagegen die Flüssigkeit in dem andern, zuvor vollgefüllten, jetzt halbgefüllten Fass, und so erhitzen sich abwechselnd beide Fässer, bis zuletzt, wenn nemlich die Umwandlung des Alkohols in Essig beendigt ist, auch in dem halbgefüllten Fass die Flüssigkeit sich nicht mehr erhitzt. Diese Behandlung auf den Trebern erfordert viele Vorsicht, weil durch zu grosse Erhitzung die Trebern verbrannt und untauglich werden, was bei den

Spänen weniger zu besorgen ist. Die Schicht von Weinranken ist übrigens ausserwesentlich.

Ausser dem Alkohol scheinen übrigens auch noch andere Substanzen, die in den in Essig zu verwandelnden Flüssigkeiten enthalten sind, zur Essigbildung beizutragen. Dass sich Zucker und Stärkmehl in Essig verwandeln, darf als entschieden angenommen werden; weniger bestimmt lässt sich dieses vom Gummi und den vegetabilischen Säuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure behaupten.

Der Essig selbst erleidet unter gewissen Umständen eine sehr merkwürdige Zersetzung; es bilden sich in demselben Infusionsthierchen, *Essigälchen*, welche sich immer vermehren und zuletzt zu einer gallertartigen, zusammenhängenden Masse, *Essigmutter*, sich vereinigen. Zuletzt verschwindet alle Säure. Diese Zersetzung tritt hauptsächlich bei schwachem Essig ein und wenn ein häufiger Luftwechsel statt findet; man verhindert sie durch Erhitzen des Essigs bis auf 90° bis 100° , wodurch die Älchen getödtet werden, und nachheriges Durchsiehen; durch sorgfältiges Verschliessen der Gefässe, in welchen der fertige Essig aufbewahrt wird, so wie dadurch, dass man demselben etwas Weingeist zusetzt, wodurch er stärker und seine Neigung zur Zersetzung vermindert wird. Die Essigmutter nannte man so, weil man gefunden zu haben glaubte, dass sie ganz vorzüglich das Vermögen besitze, die Essigsäurebildung in einer geistigen Flüssigkeit einzuleiten. Dieses beruht jedoch auf einem Irrthum, denn in ihrem reinen Zustand ist diese Substanz ganz unwirksam, und sie kann bloß insofern wirksam seyn, als sie von Essig durchtränkt ist. Sie ist geschmacklos, im Wasser, Alkohol und Säuren unlöslich, und liefert bei der trockenen Destillation nur Spuren von Ammoniak. Sie entsteht offenbar aus dem Essig, und kann nach Berzelius als ein Product der Fäulniss desselben betrachtet werden.

Bevor ich diese merkwürdige Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch den Sauerstoff der Luft verlasse, muss ich noch einiger analoger Zersetzungserscheinungen des Alkohols erwähnen.

Sérullas hat gefunden, dass concentrirte Bromsäure, mit wasserfreiem Alkohol vermischt, denselben unter Wärmeentwicklung und Freiwerden von Brom, in Essigäther verwandelt. Ist die Menge des Alkohols, verglichen mit der der Bromsäure, gering, so wird aller Alkohol in Essigsäure verwandelt, indem das freiwerdende Brom sich in Bromwasserstoffsäure verwandelt, und der aus dem Wasser dadurch freiwerdende Sauerstoff, gerade wie der Sauerstoff der Bromsäure selbst, zur Erzeugung der Essigsäure mitwirkt. — Noch viel heftiger wirkt concentrirte Chlorsäure auf wasserfreien Alkohol: die Flüssigkeit kocht auf, es entwickelt sich Chlor, und es wird Essigsäure gebildet. Ist die Menge des Alkohols verhältnissmässig gering, so wird aller Alkohol in starke Essigsäure verwandelt; die Einwirkung ist, wenn die Menge des Alkohols sehr gering ist, so heftig, dass Entzündung erfolgt. Bei allen diesen Zersetzungen findet keine Entwicklung von Kohlensäure statt. Aether wird durch diese Säuren gleichfalls in Essigsäure verwandelt. — Die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Bromsäure oder Chlorsäure ist mithin der durch Platin, bei welcher sich Anfangs Acetal (basisch-essigsaurer Aether) und Essigäther nebst Aldehyd bildet, vollkommen analog.

Eine zweite analoge Erscheinung ist die S. 1270. schon angeführte Zersetzung des Aethers zuerst in Essigäther, dann in freie Essigsäure, welche statt findet, wenn Aether mit der Luft in Berührung kommt. Diese Umwandlung des Aethers in Essigsäure findet statt, ohne dass Platin oder ein Gährungsstoff dabei mitwirkt.

Organische Verbindungen, welche theils in Absicht auf Zusammensetzung, theils in Absicht auf Eigenschaften dem Alkohol analog sind.

Holzgeist (bihydrate de méthylène, Dumas).

Syn. Brenzlicher Holzgeist, esprit pyroxylique.

Der Holzgeist ist durch die Untersuchungen von Dumas und Pélilot, aus welchen sich ergab, dass er eine dem Alkohol vollkommen analoge Verbindung ist, zu einem der interessantesten Körper geworden. So wie der Alkohol als eine Verbindung von 2 At. ölbildendem Gas (Einfachkohlenwasserstoff) und einem At. Wasser betrachtet werden kann, so kann man den Holzgeist als eine Verbindung von 2 At. Einfachkohlenwasserstoff und zwei At. Wasser betrachten, indem letzterer, bei gleicher Menge von Einfachkohlenwasserstoff, doppelt so viel Wasser enthält als der Alkohol; und da der Aether als eine Verbindung von 2 At. Einfachkohlenwasserstoff mit $\frac{1}{2}$ At. Wasser betrachtet werden kann, so ist klar, dass der Aether zum Alkohol in demselben Verhältniss steht, wie der Alkohol zum Holzgeist, dass daher, *sofern blos von der Zusammensetzung die Rede ist*, der Alkohol als ein Aether des Holzgeistes betrachtet werden kann.

Diese Beziehung zwischen Holzgeist und Alkohol würde jedoch von keiner grossen Bedeutung seyn, wenn nicht auch das Verhalten des Holzgeistes gegen Säuren dem des Alkohols vollkommen entspräche, was wirklich der Fall ist. So wie nemlich der Alkohol bei der Einwirkung von Schwefelsäure u. s. f. dadurch in Aether verwandelt wird, dass ihm die Hälfte seines Wassers entzogen wird, so verwandelt sich auch der Holzgeist bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf denselben, durch Entziehung der Hälfte seines Wassergehaltes, in einen *Holzgeistäther*, der in der

auf eine interessante Weise von dem Alkohol, wie z. B. dadurch, dass ein salpetersaurer Holzgeistäther, nicht aber ein salpetersaurer Aether existirt, indem der Alkohol die Salpetersäure immer zu untersalpetriger Säure reducirt, die dann mit dem gebildeten Aether zu untersalpetrigsaurem Aether sich verbindet.

Darstellung des Holzgeistes. Der Holzgeist bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes, namentlich des Buchen- und Birken-Holzes. Anfangs geht bei dieser Destillation vorzugsweise Holzgeist mit Wasser, brenzlichem Oel, wenig Essigsäure und essigsaurem Ammoniak u. s. f. über; man hat daher den Holzgeist in dem ersten $\frac{1}{15}$ der Destillationsproducte zu suchen. Man unterwirft dieses Product einer wiederholten Destillation unter Zusatz von gebranntem Kalk, wobei sich eine beträchtliche Menge von Ammoniak entwickelt; alle fremde Materien werden durch die Behandlung mit gebranntem Kalk entfernt, der zugleich das Wasser zurückhält. Da der Holzgeist bei einer sehr niederen Temperatur siedet, so können alle Destillationen im Wasserbade vorgenommen werden, was die Entfernung der fremden Substanzen bedeutend erleichtert. Der Holzgeist ist rein, wenn er auf Pflanzenfarben nicht reagirt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag bildet (ein solcher würde Beimengung von Ammoniak anzeigen), an der Luft sich nicht färbt, und mit Wasser, ohne dasselbe zu trüben, nach allen Verhältnissen mischbar ist.

Eigenschaften. Der Holzgeist ist eine sehr flüssige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, alkoholischem und zugleich aromatischem und essigätherartigem Geruch und beissend gewürzhaftem Geschmack. Er siedet unter einem Druck von 0.761 Met. bei $66^{\circ}.5$; sein Dampf hat eine bedeutende Spannung. Spec. Gew. = 0.798 bei $+20$, d. h. sehr nahe dem des Alkohols gleich; specif. Gew. seines Dampfes = 1.120.

2 Vol. Kohlenstoffdampf = 1.6864

8 Vol. Wasserstoffgas = 0.5504

2 Vol. Sauerstoffgas = 2.2052

wiegen zusammen 4.4420

der vierte Theil davon ist = 1.1105, nahe = 1.12. zwei Vol. Kohlenstoffdampf + 8 Vol. Wasserstoffgas + 2 Vol. Sauerstoffgas verbinden sich demnach zu 4 Vol. Holzgeistdampf, und 1 Vol. Holzgeistdampf entsteht daher aus $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf, 2 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas, welche 3 Volumina sich auf 1 Volumen zusammenziehen. Und da $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas mit 1 Vol. Wasserstoffgas 1 Vol. Wasserdampf bildet, so kann man sich vorstellen, 1 Vol. Holzgeistdampf bestehe aus 1 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. eines Kohlenwasserstoffs, welcher aus $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Wasserstoffgas, die sich auf 1 Vol. zusammenziehen würden, besteht. Da ferner 1 Vol. Kohlenstoffdampf einem Atom Kohlenstoff, 1 Vol. Sauerstoffgas einem Atom Sauerstoff, und 1 Vol. Wasserstoffgas einem halben Atom Wasserstoff entspricht, so besteht der Holzgeist aus $\frac{1}{2}$ At. Kohlenstoff, 1 At. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, oder aus 1 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, oder aus 1 At. Wasser und 1 Atom Einfachkohlenwasserstoff, (sofern man annimmt, dass 1 At. Einfachkohlenwasserstoff aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff bestehe), während der Alkohol aus 1 At. Wasser und 2 At. Einfachkohlenwasserstoff besteht.

Dumas hat dem Kohlenwasserstoff, welcher nach seiner Ansicht in Verbindung mit Wasser den Holzgeist constituirte, den Namen *Methylène* (nach $\mu\epsilon\theta\nu$, *Wein* und $\upsilon\lambda\eta$ *Wald*, *Holz* gebildet) gegeben. Dieser Kohlenwasserstoff ist zwar noch nicht isolirt dargestellt worden, auch hat er dieselbe Zusammensetzung, wie derjenige, welcher in Verbindung mit einer geringeren Wassermenge den Alkohol

constituirt, dennoch aber muss in Absicht auf die Constitution beider eine wesentliche Verschiedenheit statt finden, wie aus folgender Betrachtung erhellt. Der leichte Salzäther besteht (nach unseren Voraussetzungen) aus 1 At. Salzsäure, 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff. Nimmt man, sofern der leichte Salzäther ein vollkommen neutraler Körper ist, an, er bestehe aus 1 At. Salzsäure und 1 At. Kohlenwasserstoff, so würde 1 At. dieses Alkohol-Kohlenwasserstoffs aus 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff, aus C^4H^4 bestehen. Der dem leichten Salzäther entsprechende Aether des Holzgeistes aber besteht aus 2 At. Kohle, 2 At. Wasserstoff und 1 At. Salzsäure, mithin besteht, unter der gleichen Voraussetzung, 1 At. Holzgeist-Kohlenwasserstoff (Methylen) aus 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff, aus C^2H^2 . Zwei Atome Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff, wenn sie zu Methylen verbunden sind, sättigen daher dieselbe Menge von Säure, wie 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff, wenn sie zu Alkohol-Kohlenwasserstoff (ölerzeugendem Gas) verbunden sind.

Wir hatten vorhin gesagt, man könne den Holzgeist als eine Verbindung von 1 At. Wasser und 1 At. Einfachkohlenwasserstoff betrachten, *sofern angenommen werde, dass 1 At. Einfachkohlenwasserstoff aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff bestehe*. Da nun aber das wirkliche Atom (Aequivalent) des Methylen C^2H^2 ist, so besteht der Holzgeist aus 1 At. Wasser und $\frac{1}{2}$ Atom Methylen, oder aus 2 At. Wasser und 1 At. Methylen, und Dumas nennt ihn daher *bihydrate de méthylène*.

Die Destillation des Holzgeistes für sich oder in Berührung mit gebranntem Kalk ist, sobald der Holzgeist fast rein ist, wegen der beständig sich wiederholenden Stösse unmöglich, wenn man nicht Quecksilber in die Retorte gießt, in welcher die Destillation vorgenommen wird: dadurch wird die Wärme gleichförmig vertheilt und die Destillation

geht ruhig vor sich. — Die Flamme des brennenden Holzgeistes ist der des Alkohols ganz ähnlich. An der Luft, z. B. in einer schlecht verschlossenen Flasche, hält sich der Holzgeist unverändert: kommt aber sein Dampf mit Luft und Platinschwarz in Berührung, so entwickelt sich viel Wärme und es bildet sich *Ameisensäure*, während bei der gleichen Behandlung des Alkohols *Essigsäure* aber keine Ameisensäure erzeugt wird (vergl. S. 1352.); diese Oxydation des Holzgeistes geht übrigens viel langsamer, als die des Alkohols vor sich; sie wird durch folgendes Schema versinnlicht. Der Holzgeist ist $(C^2H^2) + H^2O^2$. Werden die 2 Atome Wasserstoff des Methylen durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, so erhält man $(C^2H^2O^2) + H^2O^2$. Werden ferner die zwei verlorenen Wasserstoffatome durch 2 Sauerstoffatome, ebenfalls aus der Luft, ersetzt, so hat man $(C^2O^2H^2O^2) + H^2O^2 = (C^2HO^3 + HO) + H^2O^2 = C^2HO^3 + H^3O^3$, d. h. 1 At. Holzgeist gibt 1 At. wasserfreie Ameisensäure und 3 At. Wasser.

Diese Zersetzung findet statt, wenn Holzgeist, Luft und Platinschwarz *langsam* auf einander einwirken. Ist dagegen die Einwirkung rasch, giesst man den Holzgeist tropfenweise auf Platinschwarz, so wird dieses glühend, und seine Wirkung besteht bloß darin, den Holzgeist zu entzünden, wobei viel Kohlensäure erzeugt wird.

Chlor wirkt, wie man auch verfahren mag, sehr langsam auf Holzgeist ein, selbst wenn man denselben in einem Strom von Chlorgas wiederholt destillirt; es bildet sich Salzsäure und zwei in Absicht auf Flüchtigkeit sehr verschiedene Flüssigkeiten, von denen die weniger flüchtige mit Ammoniak zu einem krystallisirbaren Körper sich verbindet. Mit Chlorkalk destillirt liefert der Holzgeist, gerade wie der Alkohol, Chlorätherid. Mit Silber und Salpetersäure behandelt gibt der Holzgeist, wie der Alkohol, Knallsilber, nur weniger. Kali und Natron löst er, wie

der Alkohol, auf. Mit Baryt erhitzt er sich, löst ihn auf und bleibt einem grossen Theil nach damit verbunden; der Theil, welcher sich im Wasserbade überdestilliren lässt, hat nicht mehr den Geruch des Holzgeistes und ist auch anders zusammengesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung des Holzgeistes in kaustischem Kali bildet sich eine dem xanthogensauren Kali von Zeise ähnliche oder analoge Verbindung. — Wahrscheinlich besteht die sich bildende der Xanthogensäure analoge Säure aus Schwefelkohlenstoff und Holzgeistäther. — Salze löst der Holzgeist ungefähr wie der Alkohol auf; schwefelsaure Salze werden durch ihn, wie durch Alkohol, aus ihren wässrigen Lösungen niedergeschlagen. Verbindungen, die sehr reich an Wasserstoff sind, löst der Holzgeist im Allgemeinen weniger leicht auf, als der Alkohol, dagegen löst er die sauerstoffreicheren Verbindungen leichter als letzterer. Stellt man die Reihe auf: Wasser, Holzgeist, Alkohol, Aether, so nimmt die Auflösungskraft dieser Substanzen, was die wasserstoffreicheren Verbindungen betrifft, vom Wasser an immer zu, und was die sauerstoffreicheren betrifft, vom Wasser an immer mehr ab.

Das wichtigste Verhalten des Holzgeistes ist sein Verhalten zu den Säuren, wodurch, wie schon angeführt wurde, seine Analogie mit dem Alkohol erst gehörig begründet wird.

Holzgeistäther.

Kocht man ein Gemenge von 1 Th. Holzgeist und 4 Th. Vitriolöl, so entwickelt sich eine Menge Gas, welches Holzgeistäthergas ist, gemengt mit kohlen-saurem und schweflig-saurem Gas; die beiden letzteren Gase entfernt man durch Stücke von Kalihydrat.

Der Holzgeistäther ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch, welches bei -16° noch nicht tropfbar-flüssig wird,
im

im Wasser sich vollkommen löst und zwar ungefähr im 37-fachen seines Volumens bei 18°, welches davon einen ätherartigen Geruch und einen pfefferartigen Geschmack annimmt, und mit einer blassen Flamme brennt, die der des Alkohols ähnlich ist. Es erfordert zu seiner Verbrennung das Dreifache seines Volumens Sauerstoffgas und bildet zwei Maasse kohlen-saures Gas. Da sein specif. Gew. = 1.6 ist, so entsteht es aus 1 Maass Kohlenstoffdampf, 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Wasserdampf, die zusammen 1 Maass Holzgeistäthergas bilden

1 Maass Kohlenstoffdampf	= 0.8428
2 M. Wasserstoffgas	= 0.1376
1 M. Wassergas	= 0.6201
	<hr/>
	1.6005.

Da nun 1 M. Wassergas aus 1 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas besteht, und 1 M. Kohlenstoffdampf einem Atom Kohlenstoff, $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas einem halben Atom Sauerstoff und 1 Maass Wasserstoffgas einem halben Atom Wasserstoff entspricht, so ist der Holzgeistäther, in Atomen ausgedrückt, $\text{CH}^{\frac{1}{2}}\text{O}^{\frac{1}{2}}$ oder $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ oder $\text{C}^2\text{H}^2 + \text{HO}$; er hat dieselbe Zusammensetzung wie der Alkohol, und besteht, da das wirkliche Atom (Aequivalent) des Methylen C^2H^2 ist, aus 1 At. Methylen und 1 At. Wasser. Der Holzgeistäther ist daher *einfach-gewässertes Methylen* (*hydrate de méthylène*) so wie der Holzgeist selbst *doppelt-gewässertes Methylen* (*bihydrate de méthylène*) ist. Diese Gleichheit der Zusammensetzung bei ganz verschiedenen Eigenschaften ist um so merkwürdiger, als das spec. Gew. des Alkoholdampfs dem des Holzgeistätherdampfes gleich ist: die Sache findet jedoch in der Annahme ihre Erklärung, dass, während nur *ein* Maass ölbildendes Gas aus 1 Maass Kohlenstoffdampf und 2 Maassen Wasserstoffgas entsteht,

zwei Maasse des präsumirten Methylengases aus derselben Verbindung hervorgehen, so dass 1 Maass Alkoholdampf aus 1 Maass ölbildendem Gas und 1 Maass Wassergas, dagegen 1 Maass Holzgeistätherdampf aus zwei Maassen Methylengas und 1 Maass Wasserdampf gebildet würde.

Verbindungen des Holzgeistäthers mit Sauerstoffsäuren.

Mit Sauerstoffsäuren bildet der Holzgeistäther, gerade wie der Alkohol-Aether, theils neutrale, theils saure Verbindungen.

Neutrale Verbindungen des Holzgeistäthers mit Sauerstoffsäuren.

Eine neutrale Verbindung von Holzgeistäther mit Schwefelsäure erhält man, wenn man 1 Th. Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Vitriolöl destillirt. Die erhaltene öartige Flüssigkeit wird mit etwas Wasser, dann mit etwas Chlorcalcium geschüttelt, hierauf über fein gepulverten kaustischen Baryt destillirt, um Schwefelsäure, Wasser und schweflige Säure zu entfernen. Man bringt sie zuletzt unter die Luftpumpe neben Vitriolöl und kaustisches Kali, um etwas Holzgeist und etwa noch zurückgebliebene schweflige Säure zu entfernen.

Der neutrale schwefelsaure Holzgeistäther (welcher dem neutralen schwefelsauren Weinöl analog ist, nur dass dieses letztere nach Sérullas nicht reiner schwefelsaurer Aether ist, sondern zugleich schwefelsauren Kohlenwasserstoff enthält) ist ein farbloses Oel von knoblauchartigem Geruch und 1.324 spec. Gew. bei 22°. Siedet bei 188° unter einem Druck von 0.771 Met. Er besteht aus 1 At. Holzgeistäther und 1 At. wasserfreier Schwefelsäure. Kaltes Wasser zersetzt ihn langsam, kochendes sehr schnell in eine der Weinschwefelsäure analoge Säure (Holzgeistätherschwefelsäure) und in Holzgeist. Eben so wird er durch die Hydrate der Alkalien in holzgeistätherschwefelsaure Alkalien

und in Holzgeist zersetzt; wasserfreier kaustischer Baryt aber ist ohne Einwirkung, auch wird er für sich bei 200° Wärme noch nicht zersetzt.

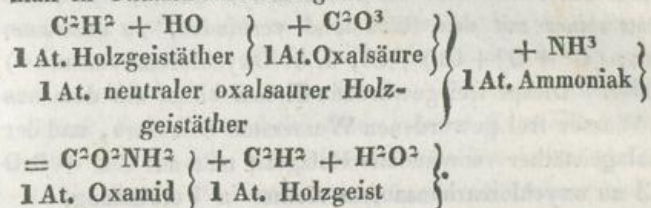
Wird schwefelsaurer Holzgeistäther mit trockenem benzoësaurem Kali, ameisensaurem Natron, Chlornatrium, Cyanquecksilber oder Cyankalium erhitzt, so erhält man benzoësauren und ameisensauren Holzgeistäther, so wie salzsaures und blausaures Methylen, d. h. die dem leichten Salzäther und dem Blausäureäther entsprechenden Aetherarten. Lässt man endlich den schwefelsauren Holzgeistäther auf alkalische Schwefellebern einwirken, so erhält man sehr stinkende, dem Mercaptan analoge Verbindungen.

Salpetersaurer Holzgeistäther wird nicht durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf Holzgeist erhalten. Lässt man Salpetersäure auf Holzgeist einwirken, so bilden sich bloß zuletzt einige rothe Dämpfe und etwas Ameisensäure. Man erhält aber den salpetersauren Holzgeistäther sehr leicht bei der keine Anwendung von Wärme erfordernden Destillation von 1 Th. Salpeter, 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Holzgeist; der neue Aether verdichtet sich theils in der tubulirten Vorlage, theils in einer mit Kochsalzlösung gefüllten und stark abgekühlten Flasche, die mit der Vorlage in Verbindung gesetzt ist; es bilden sich wenig rothe Dämpfe. Man giesst die Flüssigkeit der Vorlage in die Flasche und erhält so auf dem Boden derselben eine dicke, farblose Schicht des neuen Aethers, den man wiederholt über ein Gemenge von Bleioxyd und Chlorcalcium im Wasserbade abdestillirt. 1 Th. Holzgeist liefert wenigstens 1 Th. salpetersauren Holzgeistäther. Dieser ist jedoch noch nicht rein, sondern enthält zweierlei Aetherarten, indem er bei 60° zu sieden anfängt, und sein Siedpunkt sich allmählig auf 66°, wobei er fix wird, erhöht. Der bei 66° siedende Theil beträgt die grösste Menge und stellt den reinen Aether dar.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von 1.182 spec. Gew. bei 22°, und schwachem, ätherartigem Geruch. Siedet bei 66°. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist u. s. f. Brennt lebhaft mit gelber Flamme. Bringt man einige Tropfen davon in eine Röhre und erhitzt diese, so erfolgt eine lebhafte Detonation, die sich in der That leicht erklärt, wenn man fertig gebildete Salpetersäure in diesem Aether annimmt; die Producte der Detonation sind Stickoxydgas, kohlen-saures Gas und Wasser. Dennoch lässt sich der salpetersaure Holzgeistäther, was man nicht erwarten sollte, durch glühendes Kupferoxyd ohne Gefahr zersetzen. Ammoniak zersetzt diesen Aether nicht, auch wird er durch eine wässerige Kalilösung in der Kälte nicht oder doch langsam zersetzt; eine alkoholische Kalilösung dagegen zersetzt ihn bei gelinder Wärme rasch unter Bildung von salpetersaurem Kali. — Dass der salpetersaure Holzgeistäther dem Salpeteräther nicht entspreche, indem ersterer eine Verbindung von Salpetersäure mit Holzgeistäther, letzterer eine Verbindung von untersalpetriger Säure mit Aether ist, wurde schon bemerkt. — Oxalsaurer Holzgeistäther entspricht dem Oxaläther. Man destillirt gleiche Theile Oxalsäure, Vitriolöl und Holzgeist. Die übergegangene Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen an der Luft rhombische Blättchen, deren Menge sich vermehrt, im Verhältniss als die Destillation vorschreitet; die zuletzt überdestillirten Flüssigkeiten gestehen ganz zu einer Masse. Wenn die Destillation beendigt ist, fügt man zu der erkalteten Masse in der Retorte noch 1 Th. Holzgeist und destillirt von Neuem. Die rhombischen Krystalle sind der oxalsaure Holzgeistäther, den man durch Abtropfen und Schmelzen im Oelbad von Feuchtigkeit und durch Destillation über Bleioxyd von Oxalsäure befreit.

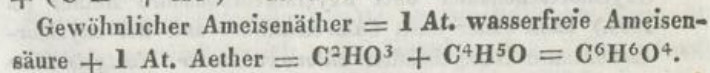
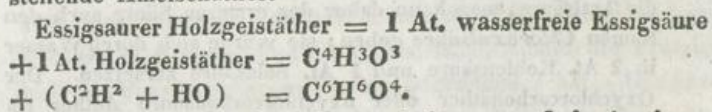
Eigenschaften des oxalsauren Holzgeistäthers. Farblose, rhombische Krystalle, dem Oxaläther ähnlich riechend.

Schmilzt bei 51° , siedet bei 161° unter einem Druck von 0.761 Met. Löst sich in kaltem Wasser und zersetzt sich bald, zumal in der Wärme, in Oxalsäure und Holzgeist. Fällt unmittelbar nach seiner Auflösung in Wasser, Kalkwasser. Die Hydrate der Alkalien zersetzen ihn rasch in oxalsaures Salz und Holzgeist; wasserfreie Basen, wenigstens Bleioxyd, zeigen keine Einwirkung. Trockenem Ammoniakgas verwandelt ihn in einen neuen Körper; wässriges Ammoniak in Oxamid und Holzgeist.



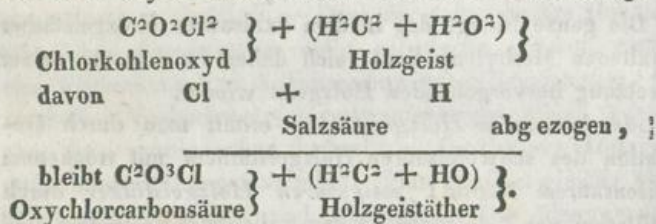
Die ganze Menge des in dem oxalsauren Holzgeistäther enthaltenen Methylens findet sich daher in dem aus seiner Zersetzung hervorgehenden Holzgeist wieder.

Ameisensauren Holzgeistäther erhält man durch Destillation des schwefelsauren Holzgeistäthers mit trockenem ameisensaurem Natron; *essigsaurer Holzgeistäther* durch Destillation von 2 Holzgeist, 1 krystallisirbare Essigsäure und 1 Vitriolöl. Der essigsaurer Holzgeistäther hat dieselbe Zusammensetzung wie der aus Alkohol und Ameisensäure entstehende Ameisenäther.



Bei der Einwirkung des Holzgeistes auf Chlorkohlenoxydgas bildet sich ein dem Oxychlorcarbonäther (vergl. S. 1299.) entsprechender oxychlorcarbonsaurer Holzgeistäther und Salzsäure.

Chlorkohlenoxydgas ist = C + O + Cl oder = C² + O² + Cl². Wirkt nur Holzgeist auf Chlorkohlenoxyd ein, so kann man sich nach Dumas vorstellen, dass eine Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor gebildet werde, in welcher nur der vierte Theil des Sauerstoffs der Kohlensäure durch Chlor ersetzt wird, sofern das eine Atom Wasser von den 2 in dem Holzgeist enthaltenen Wasseratomen zersetzt wird, und der Sauerstoff desselben 1 Atom Chlor aus dem Chlorkohlenoxyd austreibt und sich anstatt seiner mit dem Rückstand verbindet, so dass man erhält: (C² + O³ + Cl) + Cl, d. h. Oxychlorcarbonsäure *) + Chlor. Dieses frei gewordene Cl nun bildet mit dem aus dem Wasser frei gewordenen Wasserstoff Salzsäure, und der in Holzgeistäther verwandelte Holzgeist tritt mit 2 C + 3 O + Cl zu oxychlorcarbonsaurem Aether in Verbindung.



*) Die für sich nicht dargestellte Oxychlorcarbonsäure enthält den Kohlenstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie die Oxalsäure, man kann daher der ersteren Säure auch den Namen *Chloroxalsäure* geben; sie würde sich durch Wasser in 2 At. Kohlensäure und 1 At. Salzsäure zersetzen. Der Oxychlorcarbonäther oder oxychlorcarbonsaure Aether (S. 1299.) kann daher auch *Chloroxaläther* und der oxychlorcarbonsaure Holzgeistäther *chloroxalsaurer Holzgeistäther* genannt werden.

*Saurer schwefelsaurer Holzgeistäther.**Syn. Holzgeistätherschwefelsäure, bisulfato de méthylène.*

Diese Verbindung entspricht vollkommen der Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure). Um zunächst den holzgeistätherschwefelsauren Baryt darzustellen, verfährt man auf folgende Weise. Zu 2 Th. Vitriolöl fügt man nach und nach 1 Th. Holzgeist, sättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Baryt, den man etwas im Ueberschuss zusetzt, entfernt diesen Ueberschuss durch kohlen-saures Gas, erwärmt gelinde, filtrirt, dampft anfangs im Wasserbade ab, und bringt später die Schale, in welcher sich die Flüssigkeit befindet, sobald diese ihrem Krystallisationspunkt nahe ist, in ein verschlossenes Gefäss neben gebrannten Kalk, damit die Verdunstung in der Kälte vor sich gehe. Der holzgeistätherschwefelsaure Baryt krystallisirt bis auf den letzten Tropfen in grossen, farblosen, vierseitigen Tafeln, die an der Luft verwittern, bei ungefähr 100° decrepitiren, nicht schmelzen, und in stärkerer Hitze, unter Entwicklung von schwefliger Säure, brennbaren Gasen, Wasser, neutralem schwefelsaurem Holzgeistäther, und Zurücklassung von durch Spuren von Kohle gefärbtem schwefelsaurem Baryt sich zersetzen. Zersetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes durch die zum Fällen des Baryts genau erforderliche Menge von Schwefelsäure und dampft die Flüssigkeit im luftleeren Raum ab, so erhält man die Holzgeistätherschwefelsäure in weissen Nadeln krystallisirt, sobald die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups angenommen hat. Die feste Säure zersetzt sich sehr leicht; in den luftleeren Raum gebracht, entwickelt sich schwefligsaures Gas. Sie ist sehr sauer, löst sich leicht im Wasser, weniger leicht im Alkohol und bildet mit allen mineralischen Basen leichtlösliche Doppelsalze von neutraler schwefelsaurer Mineralbasis und neutralem schwefelsaurem Holzgeistäther, von welchem die

mit alkalischer Basis bei ihrer Zersetzung durch Hitze eine grosse Menge neutralen schwefelsauren Holzgeistäther liefern.

Verbindungen des Methylen mit Wasserstoffsäuren.

Diese Verbindungen sind den entsprechenden Verbindungen des ölbildenden Gases (Aetherins) mit den Wasserstoffsäuren ganz ähnlich. Wie diese letzteren, sind sie vollkommen neutral, schwierig zersetzbar; die Wasserstoffsäure, welche sie enthalten, lässt sich, so lange sie nicht durch Glühhitze oder durch Verbrennen an der Luft zersetzt worden sind, durch kein Reagens entdecken.

Salzsaures Methylen.

Diese dem leichten Salzäther entsprechende Verbindung ist besonders interessant, sofern sie ganz geeignet ist, über die Natur des Methylen Aufschlüsse zu geben. Man erhält sie am bequemsten durch Erwärmen eines Gemenges von 2 Th. Kochsalz, 1 Th. Holzgeist und 3 Th. Vitriolöl; man fängt den gasförmigen Aether über Wasser auf, welches unzersetzten Holzgeist, gebildeten Holzgeistäther und schweflige Säure zurückhält.

Eigenschaften des salzsauren Methylen. Farbloses Gas, von ätherartigem Geruch und süssem Geschmack; wird bei -18° noch nicht tropfbar-flüssig, brennt mit einer in der Mitte weissen, an den Rändern grünen Flamme. Spec. Gew. 1.736. Wasser löst bei $+16^{\circ}$ und einem Druck von 0.765 Met. das 2.8 fache seines Volumens, und sowohl der gasförmige, als der im Wasser gelöste Aether ist ohne Wirkung auf Lacomus und auf salpetersaures Silber. Da die Analyse zeigt, dass dieser Aether aus Methylen und Salzsäure besteht, und das spec. Gewicht des salzsauren Gases 1.2474 ist, so würde in der Voraussetzung, dass 1 Maass Methylen gas mit 1 Maass salzsaurem Gas 1 Maass dieses Aethers bilde, das spec. Gewicht des (bis jetzt in reinem

Zustand wenigstens noch nicht dargestellten) Methylen-
 ges = $1.736 - 1.2474 = 0.4886$ seyn müssen. Da ferner
 das Methylen aus 1 At. Kohlenstoff und 1 Atom Wasser-
 stoff, oder überhaupt, was hier das Gleiche ist, aus einer
 gleichen Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen be-
 steht, mithin auf 1 *Maass* Kohlenstoffdampf 2 *Maasse* Was-
 serstoffgas enthält, so würde, wenn 1 *Maass* Kohlenstoff-
 dampf mit 2 *Maassen* Wasserstoffgas, 2 *Maasse* Methylen-
 gas bildet, das spec. Gewicht dieses Gases

$$= \frac{0.8428 + 0.1376}{2} = 0.4902, \text{ und das spec. Gewicht}$$

des salzsauren Methylen-
 ges = $0.4902 + 1.2474$
 = 1.7376 seyn, welche Zahl von der durch den Versuch
 gefundenen 1.736 sehr wenig abweicht. In der That erhält
 man auch, wenn man das salzsaure Methylen durch eine
 roth glühende Röhre leitet, neben wenig Kohle, die sich
 absetzt, salzsaures Gas und ein Kohlenwasserstoffgas, von
 welchem 1 *Maass* ungefähr $1\frac{1}{2}$ *Maasse* Sauerstoffgas zu sei-
 ner Verbrennung erfordert und dabei ungefähr 1 *Maass*
 kohlen-saures Gas erzeugt. Da 1 *Maass* kohlen-saures Gas
 (nach der hier immer zu Grunde gelegten Voraussetzung) $\frac{1}{2}$
Maass Kohlenstoffdampf und 1 *Maass* Sauerstoffgas enthält,
 folglich $\frac{1}{2}$ *Maass* Sauerstoffgas übrig bleibt, um mit 1 *Maass*
 Wasserstoffgas Wasser zu bilden, so würde 1 *Maass* des
 genannten Kohlenwasserstoffgases (Methylen-
 gas) wirklich aus $\frac{1}{2}$ *Maass* Kohlenstoffdampf und 1 *Maass* Wasserstoffgas
 bestehen, oder 1 *Maass* Kohlenstoffdampf und 2 *Maasse*
 Wasserstoffgas würden 2 *Maasse* Methylen-
 gas bilden. Du-
 mas hält es für wahrscheinlich, dass man reines Methy-
 len-
 gas aus salzsaurem Methylen-
 gas werde darstellen können,
 wenn man die erforderliche Temperatur genau trifft.

Man sieht also, dass 1 *Maass* Methylen-
 gas mit 1 *Maass*
 salzsaurem Gas eben so einen neutralen Aether bildet, wie
 ein *Maass* ölbildendes Gas mit 1 *Maass* salzsaurem Gas,

ungeachtet 1 Maass Methylen gas nur halb so viel Kohle und Wasserstoff enthält, wie 1 Maass ölbildendes Gas.

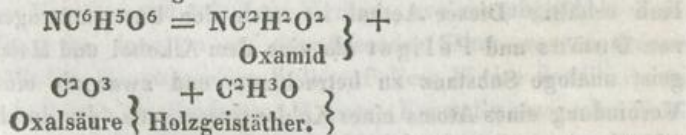
Jodwasserstoffsäures Methylen wird durch Destillation von Phosphor, Jod und Holzgeist erhalten. — Farblose, wenig brennbare Flüssigkeit von 2.237 spec. Gew.; siedet zwischen 40° und 50°.

Fluorwasserstoffsäures Methylen wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Fluorkalium und schwefelsaurem Methylen (in Glasgefässen) gelinde erhitzt und das sich entwickelnde Gas über Wasser auffängt. — Farbloses Gas von eigenthümlichem, angenehmem Aethergeruch. Brennbar; entwickelt beim Brennen fluorwasserstoffsäure Dämpfe. Wenig in Wasser löslich. Spec. Gew. = 1.186. 1 Maass Gas erfordert zum Verbrennen $1\frac{1}{2}$ Maasse Sauerstoffgas und erzeugt dabei 1 Maass kohlen-säures Gas. 1 Maass fluorwasserstoffsäures Methylen enthält daher neben Flusssäure $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffdampf und 1 Maass Wasserstoffgas (sofern $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffdampf einem Maass kohlen-säurem Gas entspricht, welches 1 Maass Sauerstoffgas enthält, und $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas mit 1 Maass Wasserstoffgas Wasser bildet). Da nun, nach dem Vorhergehenden, 1 Maass Methylen gas $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffdampf und 1 Maass Wasserstoffgas enthält, so enthält 1 Maass fluorwasserstoffsäures Methylen 1 Maass Methylen gas, und, der Analogie mit dem salzsauren Methylen gemäss, 1 Maass fluorwasserstoffsäuren Dampf. Da ferner das spec. Gewicht des fluorwasserstoffsäuren Methylen = 1.186 ist, so muss (wie schon früher Ampère der Analogie der Fluorwasserstoffsäure mit der Salzsäure gemäss angenommen hatte), 1 Maass Fluorwasserstoffdampf aus $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maass Fluor bestehen; dann ist nemlich das spec. Gew. des fluorwasserstoffsäuren Dampfes = 0.67887 und 1 Maass fluorwasserstoffsäures Methylen entsteht aus $\frac{1}{2}$ Maass Kohlenstoffdampf, 1 Maass Wasserstoffgas und 1 Maass fluorwasserstoffsäurem Dampf

$$= 0.42139 + 0.06880 + 0.67887 = 1.15906 \text{ nahe} \\ = 1.186.$$

Dumas und Péligot versuchten auch einen Alkohol-Fluorwasserstoffsäureäther, d. h. die dem leichten Salzäther entsprechende Verbindung des Aetherins mit Fluorwasserstoffsäure durch Erhitzen von schwefelsaurem Weinöl mit Fluorkalium darzustellen. Es entwickelt sich in geringer Menge ein Gas, welches sich über Wasser auffangen lässt und nach Art des ölbildenden Gases unter Entbindung von Fluorwasserstoffsäuredämpfen brennt.

Endlich ist noch zu bemerken, dass sich die Analogie des Holzgeistes und Alkohols selbst bis auf die ammoniakalischen Verbindungen erstreckt. So gibt es namentlich eine dem Aetheroxamid (Oxamethan) und eine dem Aetherkohlenamid (Urethan) analoge Verbindung; erstere nennt Dumas *Oxamethylan*, letztere *Urethylan*; man könnte sie *Holzgeistätheroxamid* und *Holzgeistätherkohlenamid* nennen. Das Holzgeistätheroxamid ist



Es gibt sogar ein *Holzgeistäthersulfamid*, dessen Analogon in der Alkoholreihe nicht bekannt ist, und das man erhält, wenn man einen Strom von trockenem Ammoniakgas in reinen, neutralen schwefelsauren Holzgeistäther leitet. Die Zusammensetzung dieses Körpers wird durch $\text{NC}^2\text{S}^2\text{H}^5\text{O}^6$ ausgedrückt; man kann ihn als eine Verbindung von 1 At. neutralem wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak und 1 At. neutralem schwefelsaurem Methylen, $\text{SO}^3\text{NH}^3 + \text{SO}^3\text{C}^2\text{H}^2$, oder als eine Verbindung von 1 At. neutralem schwefelsaurem Holzgeistäther und 1 At. Sulfamid ($\text{SO}^3 + \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$) + ($\text{SO}^2 + \text{NH}^2$) betrachten.

Man kennt bereits nicht weniger als viererlei Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, in welchen die Anzahl der Kohlenstoffatome dieselbe ist, wie die der Wasserstoffatome, deren procentische Zusammensetzung mithin die gleiche ist, und die man daher sämmtlich als Einfachkohlenwasserstoffe betrachten kann, ungeachtet ihre wirkliche Constitution eine sehr verschiedene ist. Das Atom oder eigentliche Aequivalent (Mischungsgewicht) des Methylens ist, wie wir gesehen haben (vergl. S. 1364.), C^2H^2 , das Atom des Aetherins (Einfachkohlenwasserstoff des Alkohols, ölbildendes Gas) C^4H^4 und das Atom des von Faraday entdeckten Einfachkohlenwasserstoffs muss durch C^8H^8 dargestellt werden, sofern das spec. Gewicht dieses Kohlenwasserstoffs doppelt so gross ist als das des ölbildenden Gases.

Ein vierter Einfachkohlenwasserstoff lässt sich aus einem nicht verseifbaren Fett, dem Aethal, darstellen, welchen man bei der Verseifung des Wallraths durch kaustisches Kali erhält. Dieser Aethal ist nach den Untersuchungen von Dumas und Pélignot als eine dem Alkohol und Holzgeist analoge Substanz zu betrachten, und zwar als eine Verbindung eines Atoms eines Kohlenwasserstoffs, das durch $C^{32}H^{32}$ dargestellt wird, und welcher den Namen *Ceten* erhalten hat, mit 2 Atom. Wasser, als $C^{32}H^{32} + H^2O^2$, gerade wie der Alkohol $C^4H^4 + H^2O^2$, der Holzgeist $C^2H^2 + H^2O^2$ ist. Der Aethal ist daher ein Bihydrat des Cetens, wie der Alkohol ein Bihydrat des Aetherins, der Holzgeist ein Bihydrat des Methylens ist. Die Thatsachen selbst, auf welche sich diese Ansicht stützt, werden weiter unten bei dem Aethal angeführt werden.

Essiggeist.

Synon. Brenzessiggeist, Aceton.

Diese Flüssigkeit ist zwar in ihren physischen Eigenschaften, Brennbarkeit, Verhalten zu Wasser u. s. f. dem Alkohol eben so ähnlich, wie der Holzgeist, zeigt jedoch

ihrem inneren Wesen nach keine solche Analogie mit dem Alkohol, wie der Holzgeist, und bietet daher bei weitem das Interesse nicht dar, wie dieser. Sie bildet sich, so viel man bis jetzt weiss, bloß bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze, die dabei zum Theil, wie namentlich der essigsäure Baryt, bloß in Essiggeist und kohlen-säure Basis zerfallen. Der Essiggeist erscheint somit als Stellvertreter einer Brenzsäure, welche die Essigsäure nicht aufzuweisen hat, und so wie z. B. die Gallussäure bei einer gewissen erhöhten Temperatur in Brenzgallussäure und Kohlensäure zerfällt, so zerfällt die Essigsäure des essigsäuren Baryts in Essiggeist und Kohlensäure, welche mit dem Baryt verbunden zurückbleibt.

Man bedient sich zur Darstellung des Essiggeistes der essigsäuren Alkalien, des essigsäuren Bleis, Kupfers u. s. f., am häufigsten des essigsäuren Kalks oder Bleioxyds. Die trockene Destillation solcher Salze wird in irdenen Retorten mit Vorstoss und tubulirter Vorlage, welche abgekühlt werden, bei langsam zu verstärkender Hitze vorgenommen. Wird z. B. essigsaurer Kalk auf diese Weise destillirt, so erhält man als Producte: Wasser (Krystallwasser des Salzes), welches Essiggeist gelöst hält, mit Spuren von brenzlichem Oel, und (zumal wenn essigsäures Blei genommen wird) von Essigsäure, kohlen-säuren Kalk durch etwas Kohle geschwärzt und Gase (kohlen-säures - Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoff-Gas). Das brenzliche Oel, die Kohle und die Gase verdanken ihre Entstehung einer Portion zersetzten Essiggeistes. Die übergegangene Flüssigkeit wird im Wasserbade abgezogen, das Destillat mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt und wieder rectificirt, das Destillat von Neuem mit Wasser vermischt, und diese Destillationen so oft wiederholt, bis die rückständige Flüssigkeit keinen Geschmack nach brenzlichem Oel mehr besitzt und das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Bei jeder neuen Destillation

bleiben auf der rückständigen Flüssigkeit ein oder mehrere Tropfen brenzliches Oel zurück. Um nun das Wasser zu entfernen, bringt man den Essiggeist in einem zu verschliessenden Glase mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, so dass dieses Salz von der Flüssigkeit kaum bedeckt wird, giesst diese nach ein Paar Tagen ab und rectificirt sie im Wasserbade über eine neue Menge von Chlorcalcium.

Dieser reine Essiggeist ist eine farblose, sehr flüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, aromatischem Geruch. Spec. Gew. = 0.7921 bei $+18^{\circ}$. Siedet bei 55° . 6. Brennt mit weisser, wenig russender Flamme. Die Luft ist ohne Einwirkung auf den Essiggeist, auch Alkalien verändern denselben sowohl in der Wärme als in der Kälte nicht; er schwimmt auf concentrirter Kalilauge, ohne sich damit zu vermischen. Kommen aber Alkalien mit Essiggeist und Luft zugleich in Berührung, so wird Sauerstoff absorbirt und eine braune Materie gebildet; nach Liebig soll dieses jedoch vorzüglich nur dann statt finden, wenn der Essiggeist nicht ganz rein ist, sondern noch etwas brenzliches Oel enthält. Schwefelsäure löst den Essiggeist unter Wärmeentwicklung auf; bei der Destillation erhält man aber kein ätherartiges, überhaupt kein besonderes Product. Mit Chlorkalk destillirt liefert der Essiggeist Chlorätherid (vrgl. S. 1334.). Der Essiggeist lässt sich mit Wasser, Alkohol, Aether nach allen Verhältnissen mischen und ist in dieser Beziehung dem Alkohol analog. Er löst jedoch eine geringere Menge von Salzen auf, als der Alkohol, und löst namentlich Chlorcalcium, das sich im Alkohol so leicht löst, nicht auf.

Die Zusammensetzung des Essiggeistes ist von der des Alkohols bedeutend verschieden; der Alkohol ist C^2H^3O , der Essiggeist aber C^3H^3O . Der Holzgeist, welcher $C^2H^4O^2$ oder $C^2H^3O + HO$ ist, ist daher in Absicht auf Zusammensetzung dem Alkohol weit analoger als der Essig-

geist. Das spec. Gew. des Essiggeistdampfes ist nach Dumas = 2.019. Nimmt man an, dass 3 M. Kohlenstoffdampf, 6 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas, 2 Maasse Essiggeistdampf bilden, so findet sich das spec. Gew. dieses Dampfes = 2.0225. — Die Zusammensetzung des Essiggeistes lässt sich auch durch $C^2H^2O^2$, oder durch $CO^2 + C^2H^2 + HO$ darstellen; d. h. der Essiggeist lässt sich als eine Verbindung von 1 At. Kohlensäure, 8 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser betrachten. Ebenso lässt sich seine Zusammensetzung durch $C^{12}H^{12}O^4$ oder durch $C^4H^3O^3 + C^2H^2 + HO$ ausdrücken, d. h. er lässt sich als eine Verbindung von 1 At. Essigsäure, 8 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser betrachten. Im ersteren Fall würde er einem kohlen-sauren Aether (wenn ein solcher existirte), in letzterem dem Essigäther analog seyn und nur der Unterschied statt finden, dass diese Aetherarten 4 Atome ölbildendes Gas, nicht 8 wie der Essiggeist, enthalten. — Aus dieser Zusammensetzung des Essiggeistes erklärt sich die Thatsache, dass die Essigsäure mancher essigsäuren Salze, namentlich des essigsäuren Baryts, durch Einwirkung einer höheren Temperatur in Kohlensäure und Essiggeist zerfällt, und dass die Basis des Salzes durch die gebildete Kohlensäure ebenso gesättigt wird, wie sie durch die Essigsäure gesättigt war. Der neutrale essigsäure Baryt ist, (abgesehen von seinem Wassergehalt, der sich nicht vollkommen entfernen lässt)

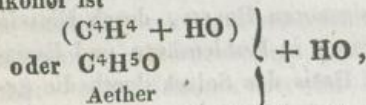
$$\left. \begin{array}{l} \text{BaO} \\ \text{Baryt} \end{array} \right\} + \left. \begin{array}{l} C^4H^3O^3 \\ \text{wasserfreie} \\ \text{Essigsäure} \end{array} \right\}$$

der neutrale kohlen-saure Baryt, $BaO + CO^2$. Zieht man 1 At. kohlen-sauren Baryt von 1 At. essigsäurem Baryt ab, so bleibt C^3H^3O , d. h. Essiggeist. Leitet man trockenes Chlorgas in Essiggeist, so erhitzt sich die Flüssigkeit, liefert viel Salzsäure und färbt sich gelb; die Einwirkung lässt aber bald nach, wenn man nicht die Flüssigkeit, während Chlor durch sie hindurchströmt, beinahe bis zum Sieden erhitzt. Setzt man dann Vitriolöl hinzu, so scheidet

sich aus der so veränderten Flüssigkeit ein Oel aus. Dieses Oel, über gebrannten Kalk rectificirt, ist bernsteingelb, von 1.33 spec. Gewicht, löst sich nicht in Wasser und besitzt einen höchst durchdringenden Geruch. Seine Zusammensetzung lässt sich durch C^3H^2ChO ausdrücken, es ist mithin Essiggeist, von dessen 3 Wasserstoffatomen eines durch 1 At. Chlor ersetzt ist.

Mercaptan.

Die Zusammensetzung dieser von Zeise entdeckten Verbindung ist der des Alkohols vollkommen analog: wird nemlich dem Sauerstoff des Alkohols Schwefel substituirt, so erhält man Mercaptan. Der Alkohol ist C^2H^3O , das Mercaptan C^2H^3S . Wegen dieser Analogie der empirischen Formeln des Alkohols und Mercaptans führe ich das letztere an dieser Stelle auf. Die rationelle Formel für den Alkohol ist



und die entsprechende Formel für das Mercaptan würde $C^2H^5S + HS$ seyn *). Man hat jedoch weit mehr Ursache, das Mercaptan als $C^2H^5S^2 + H$ zu betrachten, sofern es in Berührung mit einem Metalloxyd MO , in HO und $C^2H^5S^2M$ zerfällt. Diesemnach würde das Mercaptan den Wasserstoffsäuren zu vergleichen seyn, und das Radical desselben, welches Zeise *Mercaptum* nennt, würde $C^2H^5S^2$ seyn,

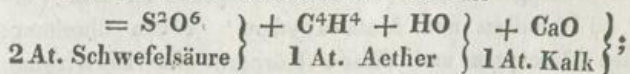
*) Man könnte auch, wie schon oben S. 1327. angedeutet wurde, $C^2H^4 + 2HS$ als rationelle Formel für das Mercaptan aufstellen, wornach dieser Körper *doppelhydrothionsaurer Aether* und z. B. dem leichten Salzäther analog wäre, nur dass er zwei Atome Schwefelwasserstoffsäure enthielte, während der Salzäther 1 Atom Salzsäure enthält.

seyen; der Wasserstoffgehalt des Mercaptans müsste daher, was für eine rationelle Formel man übrigens auch für das Mercaptan aufstellen mag, gerade wie der des Bittermandelöls, als aus 2 von einander distincten Portionen bestehend gedacht werden.

Nach der (durch Liebig etwas modificirten) Methode von Zeise erhält man das Mercaptan auf folgende Weise. Kalilauge von 1.28 bis 1.3 spec. Gew. wird mit Schwefelwasserstoffgas vollkommen gesättigt, und so doppelschwefelwasserstoffsäures Kali (schwefelwasserstoffsäures Schwefelkalium, wasserstoffschwefliges Schwefelkalium) dargestellt. Diese Flüssigkeit wird in einer im Wasserbad befindlichen und mit einem Abkühlungsapparat versehenen Retorte mit einem gleichen Volumen einer wässerigen Lösung von weinschwefelsäurem Kalk von demselben Concentrationsgrad vermischt. Sobald das Wasser im Wasserbad ins Sieden kommt, destillirt alles zu erhaltende Mercaptan mit etwas Wasser über, und nur im Anfang der Destillation entwickelt sich wenig Schwefelwasserstoffgas, von welchem man das Mercaptan durch Rectification über etwas Quecksilbermercaptid (dessen Darstellung sogleich angegeben werden soll) befreit; vom anhängenden Wasser befreit man es durch Digestion mit Chlorcalcium.

Die Bildung des Mercaptans lässt sich sehr leicht übersehen.

1 Atom weinschwefelsäurer Kalk ist



1 At. wasserstoffschwefliges Schwefelkalium (doppelhydrothionsäures Kali) ist = HS + KS. Oxydirt sich nun das Kalium von KS durch den Sauerstoff des Aethers der Weinschwefelsäure zu Kali, so erhält man 1 At. Kali, welches nebst einem Atom Kalk des weinschwefelsäuren Kalks die 2 At. Schwefelsäure dieses Salzes sättigt, so dass 1 At. einfachschwefelsäures Kali

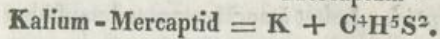
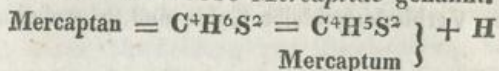
und 1 At. einfachschwefelsaurer Kalk entstehen. — Von dem weinschwefelsauren Kalk bleiben dann $C^+H^+ + H$, und von dem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium $HS + S$, von beiden zusammen also $C^+ + H^+ + H + HS + S = C^+H^6S^2$, d. h. Mercaptan, übrig.

Eigenschaften. Das Mercaptan ist farblos und flüssig wie Aether, von durchdringendem, lauchartigem Geruch, und süßlichem, ätherischem Geschmack. Spec. Gewicht = 0.842 bei $+ 15^\circ$; siedet nach Liebig bei 36.2° , unter einem Druck von $27''8'''$. Wird bei $- 22^\circ$ noch nicht fest; wenn man aber einen Tropfen Mercaptan an einer dünnen Glasspitze in der Luft schwebend erhält und die Verdampfung durch einen schwachen Luftstrom beschleunigt, so erstarrt es zu einer weichen, blättrigen Masse, die nach einigen Augenblicken schmilzt und ebenfalls verschwindet. Das Mercaptan ist sehr brennbar und leicht entzündlich. Es erfordert wenigstens 80 bis 100 Th. Wasser zu seiner Lösung; Alkohol und Aether dagegen lösen es nach jedem Verhältniss, und aus seiner alkoholischen Lösung wird es zum Theil durch Wasser gefällt. Seine Lösungen zeigen durchaus keine Einwirkung auf Pflanzenfarben. Schwefel und Phosphor werden vom Mercaptan gelöst; Jod löst sich darin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die durch Waschen mit Wasser wieder klar und farblos wird, wobei aber eine Portion Mercaptan verschwindet.

Das wichtigste Verhalten des Mercaptans ist sein Verhalten zu Metallen und Metalloxyden. Wenn überhaupt zwischen Mercaptan und diesen Körpern eine Einwirkung erfolgt, so ist diese ganz analog derjenigen, welche zwischen Wasserstoffsäuren und Metallen oder Metalloxyden statt findet.

Bringt man Kalium mit einem Ueberschuss von Mercaptan zusammen, so entsteht, unter Erhitzung und beständiger Entwicklung von Wasserstoffgas, eine weisse Salzmasse,

nemlich eine Verbindung des Radicals des Mercaptans (Mercaptums) mit Kalium. Diese Verbindungen des Mercaptums mit Metallen hat Zeise *Mercaptide* genannt.



Oxydirte Salzbasen, deren Radicale durch eine bedeutende Kraft mit dem Sauerstoff verbunden sind, wie Kali, Kalk, zeigen keine Einwirkung auf das Mercaptan und verbinden sich nicht mit demselben; dagegen werden solche Metalloxyde, welche den Sauerstoff in loserer Verbindung enthalten, wie Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Silberoxyd u. s. f., unter mehr oder weniger lebhafter Wärmeentwicklung, in Mercaptide und Wasser zersetzt. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man eine wässerige oder alkoholische Lösung solcher Metalloxydsalze mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des Mercaptans zusammenbringt; so schlagen die Lösungen des Mercaptans in Wasser oder Alkohol Platinchlorid blassgelb, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd weiss, Kupferoxyd blassgelb, essigsaures Bleioxyd gelb nieder, und bei einem Ueberschuss von Mercaptan bleibt in diesen Flüssigkeiten kein Metall mehr zurück.

Mercaptide.

Kaliummercaptid. Das Mercaptan verbindet sich weder unter Vermittlung von Wasser noch unter Vermittlung von Alkohol mit Kali: bringt man aber Kalium mit Mercaptan zusammen, so bildet sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, Kaliummercaptid. Das Kaliummercaptid stellt eine weisse, glanzlose, körnige Masse dar, die für sich schon bei 100° zersetzt wird. Im Wasser ist es leicht löslich, Alkohol nimmt eine geringere Menge auf; die Lösungen schmecken und reagiren stark alkalisch und hören nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, auf, Bleisalze gelb

niederzuschlagen, woraus folgt, dass sich diese Verbindungen leicht zersetzen. Säuren zersetzen die wässrige Lösung des Kaliummercaptids unter heftigem Aufbrausen. Beim Glühen dieser Verbindung bleibt Kohle und Schwefelkalium zurück.

Kupfermercaptid. Leitet man Mercaptandampf über sehr heisses aber nicht glühendes Kupferoxyd, so erzeugt sich Wasser und eine weisse krystallinische Masse (*Kupfermercaptid*).

Bleimercaptid. Man erhält diese Verbindung durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Bleizucker mit Mercaptan als einen gelben, krystallinischen, zuweilen grossblättrigen, glänzenden und nadelförmigen Niederschlag; an der Luft verwandeln sich diese Krystalle sehr schnell in eine verworrene, aus feinen, seidenartigen Nadeln bestehende Masse. Sauerstoffsaurer Bleioxyd wird nicht durch Mercaptan, aber durch Kaliummercaptid gefällt.

Quecksilbermercaptid. Bringt man Quecksilberoxyd in Mercaptan, so entsteht ein Zischen und eine Wärmeentwicklung, wie wenn Vitrolöl in Wasser gegossen wird. War das Mercaptan vorher in Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erwärmen und bei Zusatz von hinreichendem Quecksilberoxyd eine ölartige, schwere, durchsichtige, farblose Flüssigkeit ab, welche geschmolzenes Quecksilbermercaptid ist. Man kann sich zur Darstellung des Quecksilbermercaptids auch eines unreinen, Thialöl haltigen Mercaptans bedienen; das Thialöl verbindet sich nicht mit dem Quecksilber und lässt sich durch Waschen des Quecksilbermercaptids mit kaltem Alkohol entfernen. Ungefähr 12-15 Th. kochender Alkohol lösen 1 Th. Quecksilbermercaptid auf: beim langsamen Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Mercaptids in weichen, durchsichtigen, farblosen, sehr glänzenden, bei 85° zu einer klaren, kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit schmelzenden Blättern aus, welche trocken den

Glanz des polirten Silbers haben und sich entzünden lassen; das etwa beigemengte Thialöl bleibt im Alkohol gelöst.

In einer Retorte erhitzt verbreitet das Quecksilbermercaptid einen eigenthümlichen erstickenden Geruch, die Masse wird, unter Abscheidung von Quecksilber, schwarz, bei 130 bis 175° destillirt ein farbloser, öartiger Körper, der alle Eigenschaften des Thialöls besitzt, über, bei einer noch höheren Temperatur sublimirt sich ein dem Aussehen nach schwefelhaltiger Körper, zuletzt sublimirt sich eine dunkelschwarzrothe Masse, und es bleibt kein Rückstand. Durch Sieden mit Kalilauge wird das Quecksilbermercaptid nicht zersetzt; concentrirte Sauerstoffsäuren (die Salpetersäure ausgenommen, welche es mit Heftigkeit und unter Bildung eines öligen Products zersetzt) greifen es nicht an; concentrirte Salzsäure löst es zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche durch Kali stark weissgelb gefällt wird, ohne eine Spur von Oxyd zu geben. Königswasser zerlegt es ebenfalls unter Bildung von Chlorschwefel und von einem höchst erstickenden Dampf. Im geschmolzenen Zustand wird es durch metallisches Blei theilweise in Bleimercaptid und Bleiamalgam zersetzt. Mit Quecksilberchlorid schmilzt es beim Erwärmen leicht zusammen und gibt bei höherer Temperatur eine farblose, dünnflüssige, ätherische Flüssigkeit, die vom Mercaptan verschieden ist und Chlor enthalten muss, sofern sich metallisches Quecksilber abscheidet.

Durch die leichte Verbindbarkeit des Mercaptans mit Quecksilberoxyd wurde *Zeise* veranlasst, diesem Körper den Namen *Mercaptan* (*corpus mercurium captans*) zu geben; das Radical des Mercaptans nennt er, als den vom metallischen Quecksilber aufgenommenen Stoff, *Mercaptum* (*corpus mercurio captum*).

Goldmercaptid schlägt sich beim Vermischen einer sehr verdünnten Lösung von Mercaptan in Alkohol mit einer ebenfalls verdünnten alkoholischen Lösung von Goldchlorid als

eine weisse, voluminöse, schleimige Masse nieder, die nach dem Austrocknen glanzlos, nicht krystallinisch und hart ist. Licht, Luft, Wasser, Alkohol, kaltes wässeriges Kali und kalte Schwefelsäure wirken nicht darauf; Salpetersäure, Schwefelwasserstoff und Schwefellebern zersetzen es. Im trocknen Zustand enthält das Goldmercaptid kein Wasser. — Beim Erhitzen zerfällt es, ohne Gasentwicklung und ohne zu schmelzen, in ein klares, farbloses oder schwach gelbliches, ölartiges Destillat und in zurückbleibendes metallisches Gold. Man sollte demnach vermuthen, dass das ölartige Destillat reines Mercaptum sey: aber mit Kalium bildet es unter Aufbrausen eine vom Kaliummercaptid verschiedene Verbindung.

Thialöl (Thialäther).

Dieser Körper scheint sich, was seine Zusammensetzung betrifft, von dem Mercaptan durch einen grösseren Schwefelgehalt und einen geringeren Wasserstoffgehalt zu unterscheiden. Das Mercaptan entsteht bei der Zersetzung von weinschwefelsauren Salzen durch reines wasserstoffschwefliges Schwefelkalium, d. h. durch eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Einfachschwefelkalium, das Thialöl dagegen bei der Zersetzung der weinschwefelsauren Salze durch die höheren Schweflungsstufen des Kaliums, KS^3 oder KS^5 .

Das, was von dem weinschwefelsauren Kalk nach Wegnahme der Schwefelsäure, des Kalks, des Kaliums, und des zur Oxydation des Kaliums erforderlichen Sauerstoffs übrig bleibt, nemlich $C^4H^4 + H$ oder C^4H^5 verbindet sich, um Mercaptan zu bilden, mit $HS + S$, oder mit $H + S^2$, und, um Thialöl zu bilden, wie es scheint, mit S^3 ; im ersten Fall entsteht daher $C^4H^6S^2$, im letzteren $C^4H^5S^3$.

Betrachtet man den gewöhnlichen Aether als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs C^4H^5 , als $C^4H^5 + O$, und den Alkohol $C^4H^6O^2$ demgemäss als das Hydrat dieses Oxyds,

als $(C^+H^5 + O) + HO$ und trägt diese Ansicht auf das Mercaptan über, so ist dieses $(C^+H^5 + S) + HS$, und das Thialöl würde daher, wenn es wirklich $C^+H^5S^3$ wäre, eine höhere Schweflungsstufe des Radicals C^+H^5 seyn, welches mit O Aether, mit O + HO Alkohol, und mit S + HS Mercaptan bildet.

Zeise glaubt zwar in dem Thialöl eine grosse Menge Sauerstoff gefunden zu haben; wenn aber die bei der Destillation von Quecksilbermercaptid erhaltene öartige Flüssigkeit, die alle Eigenschaften mit dem Thialöl gemein hat, wirklich Thialöl ist, so kann das Thialöl keinen Sauerstoff enthalten.

Darstellung des Thialöls. 1. Eine alkoholische Lösung einer höheren Schweflungsstufe des Kaliums, KS^3 oder KS^5 , wird mit schwefelsäurehaltigem Weinöl zusammengebracht: es bildet sich weinschwefelsaures Kali, und die darüber schwimmende Flüssigkeit enthält Thialöl, das sich durch Wasser abscheiden lässt. 2. Man destillirt in Wasser gelöstes KS^3 oder KS^5 mit weinschwefelsauren Salzen. — Destillirt man gewöhnliches, mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Schwefelbaryum, welches Doppelschwefelbaryum enthält, mit weinschwefelsauren Salzen, so erhält man Thialöl und Mercaptan zugleich.

Das Thialöl ist gelblich, von einem starken, lauchartigen Geruch, sinkt im Wasser zu Boden, (Mercaptan schwimmt auf Wasser) und kann für sich oder mit Wasser ohne Veränderung destillirt werden. Es ist weit weniger flüchtig als Mercaptan, und lässt sich daher schon durch Destillation, wobei das Mercaptan zuerst überdestillirt, vom Mercaptan trennen. *Es geht mit Metalloxyden keine Verbindung ein*, lässt sich daher leicht vom Mercaptan auf die Weise trennen, dass man beide mit Quecksilberoxyd in Berührung bringt, welches mit Thialöl keine Verbindung eingeht; durch Auflösen in kaltem Alkohol kann das Thialöl

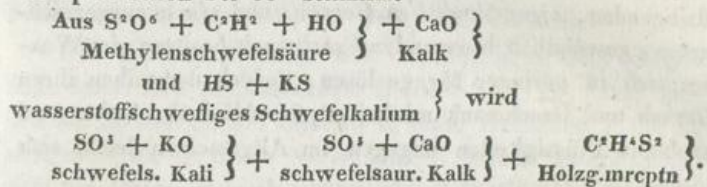
vom Quecksilbermercaptid geschieden werden. Durch wässrige Alkalien wird es nicht zersetzt; von einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat aber wird das Thialöl leicht aufgenommen und nach einiger Zeit zersetzt, wobei sich eine Menge unterschwefligsaures Kali abscheidet. Kalium hat auf Thialöl keine Wirkung, während es das Mercaptan unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Kaliummercaptid zersetzt.

Holzgeist-Mercaptan.

Sofern die Zusammensetzung des Mercaptans von der Art ist, dass man dasselbe als Alkohol betrachten kann, dessen Sauerstoffatome durch eine gleich grosse Anzahl von Schwefelatomen ersetzt sind, sofern überdiss das Mercaptan aus der Zersetzung von Aetherschwefelsäure mit wasserstoffschweifligem Schwefelkalium, also aus der Zersetzung des Aethers des Alkohols hervorgeht, so können wir dasselbe, um es von einer analogen Verbindung zu unterscheiden, *Alkohol-Mercaptan* nennen. Nach Gregory gibt es nemlich auch ein dem Holzgeist entsprechendes Mercaptan, das man *Holzgeist-Mercaptan* nennen kann, und dessen Existenz man bloß nachmahhaft zu machen braucht, um damit zugleich seine Darstellung und Zusammensetzung anzuzeigen.

Darstellung und Eigenschaften des Holzgeist-Mercaptans. Man destillirt gleiche Theile einer Lösung von methylen-schwefelsaurem Kalk von 1.25 spec. Gewicht mit einer Lösung von wasserstoffschweifligem Schwefelkalium derselben Concentration im Wasserbade. Es geht ein sehr flüchtiger Körper über, dessen Geruch mit dem des Mercaptans Aehnlichkeit hat, jedoch weit unangenehmer ist. Durch Schütteln mit etwas Kalilauge erhält man das Holzgeist-Mercaptan frei von Schwefelwasserstoff, durch Digestion mit Chlorcalcium frei von Wasser. —

Das Holzgeist-Mercaptan ist leichter als Wasser, in welchem es etwas löslich ist, siedet schon bei 21° , bildet, wie das Alkohol-Mercaptan, mit essigsauerm Bleioxyd einen gelben Niederschlag, und wirkt eben so auf Quecksilberoxyd, mit welchem es eine weisse Verbindung bildet, die man durch Auflösen in heissem Alkohol nach dem Abkühlen in glänzenden Blättern krystallisirt erhält, und die bei 100° noch fest bleibt, während das Quecksilber-Alkoholmercaptid schon bei 60° schmilzt.



Dieses Holzgeist-Mercaptan ist mithin, was seine Zusammensetzung betrifft, nichts Anderes als Holzgeist, dessen Sauerstoffatome durch eine gleich grosse Anzahl von Schwefelatomen ersetzt sind.